à determinação dos valores ρ_a em vários pontos, ligeiramente espaçados e situados ao longo de alguns alinhamentos prèviamente marcados sobre a superfície do terreno. Conhecidos os valores de ρ_a procede-se ao traçado dos respectivos gráficos, tal como se apresenta na fig. 8, a partir dos quais se torna então possível tirar importantes conclusões respeitantes à natureza do subsolo existente em toda a área, extrapolando os resultados obtidos ao longo dos perfis observados.

Por vezes uma pesquisa do tipo anteriormente referido é realizada no interior de furos de sonda (sem revestimento metálico), os quais são prèviamente cheios com água ou lama para facilitar o contacto dos eléctrodos com o terreno. Neste caso os valores de ρ_a são calculados pelas expressões (3) e (4), em virtude das condições limites corresponderem ao caso teórico do sólido indefinido. O ensaio consistirá em deslocar a montagem ao longo do furo, procedendo a uma determinação contínua dos valores de ρ_a e ao traçado de gráficos tal como se apresenta na fig. 9.

Uma prospecção deste tipo, visando a obtenção de informações complementares respeitantes à natureza e espessura das formações geológicas atravessadas pela sondagem mecânica, designa-se por *Electrical Logging*. Normalmente utilizam-se pequenos espaçamentos de eléctrodos de forma a que possam ser detectadas camadas de reduzida espessura e diferente natureza geológica, sem correr o risco de as confundir, elèctricamente, com outras de maior pujança.

Por razões relacionadas com a interpretação dos resultados e ainda com o intuito de evitar que as variações da resistividade eléctrica do terreno se atenuem muito ràpidamente com a profundidade, os gráficos da sondagem geoeléctrica são normalmente traçados em escala bi-logarítmica: resistividades aparentes em ordenadas e em abcissas as respectivas profundidades de pesquisa.

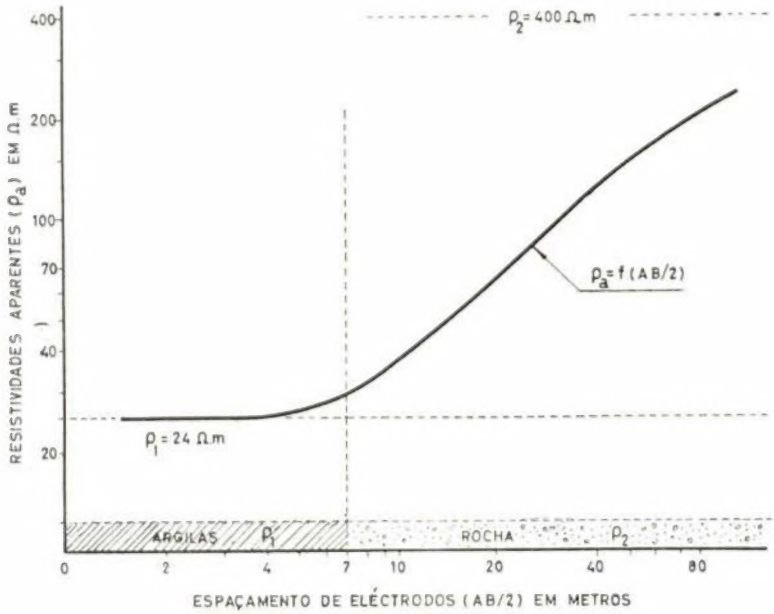


Fig. 7 — Gráfico correspondente a uma sondagem eléctrica efectuada sobre um terreno constituído por 2 camadas distintas.

No traçado dos gráficos de pesquisa a profundidade constante utilizam-se normalmente escalas lineares, tanto para as resistividades como para as respectivas distâncias à origem do perfil.

3.2 — Aparelhagem utilizada nas medições

Tal como anteriormente foi referido, a determinação de ρ_a ficará dependente das medições

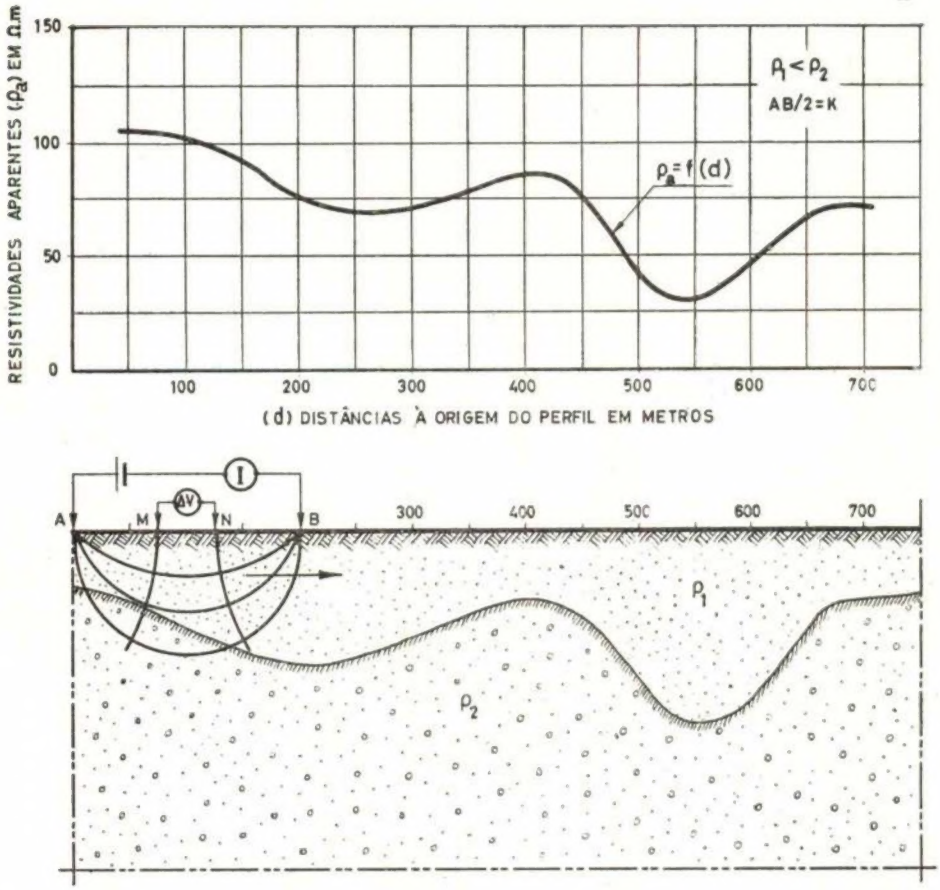


Fig. 8 — Perfil de resistividade a profundidade constante. Esquema da montagem utilizada.

de ΔV, I e do prévio conhecimento da geometria da montagem, para o cálculo das constantes das expressões (6) e (7).

As medições poderão ser realizadas em corrente contínua, alternada, ou contínua comutada *(Square wave current)* utilizando equipamento de medida adequado a cada caso. Como geradores de corrente, poderão ser utilizados grupos electrogéneos, pequenos alternadores, baterias de acumuladores, ou simples pilhas secas.

Todos os sistemas anteriormente referidos apresentam vantagens e inconvenientes, notando-se, pelo menos na Europa, uma tendência nítida para a utilização de corrente contínua não comutada com compensação dos potenciais provenientes do solo.

As correntes a utilizar variam com a geometria da montagem e natureza do terreno, entre valores que podem ir de alguns miliampéres até cerca de 5 Ampéres em casos extremos. Por outro lado os potenciais a observar variam entre 1 milivolte e cerca de 5 Voltes em casos já considerados como excepcionais.

Da expressão (1) conclui-se que o cálculo de ρ_a depende exclusivamente de uma constante geométrica k′ e da determinação experimental da relação $\frac{\Delta V}{I}$, em que ΔV e I não são variáveis independentes. Tal facto permite que os valores de ρ_a sejam obtidos sem qualquer influência das resistências de contacto dos eléctrodos com o terreno, comprimento e temperatura dos cabos de ligação aos aparelhos de medida, etc.

Um aumento da resistência de contacto dos eléctrodos *A* e *B* com o terreno (fig. 4) fará baixar os valores da corrente I, que passa ao solo sob determinada tensão, o que originará uma correspondente redução nos valores de ΔV a observar em tais circunstâncias. Deste modo a relação $\frac{\Delta V}{I}$ mantém-se pràticamente constante, uma vez que os valores de ΔV podem ser observados pelo *método de zero* e por conseguinte independentemente de quaisquer resistências de contacto dos eléctrodos de potencial com o terreno.

A medição rigorosa da diferença de potencial

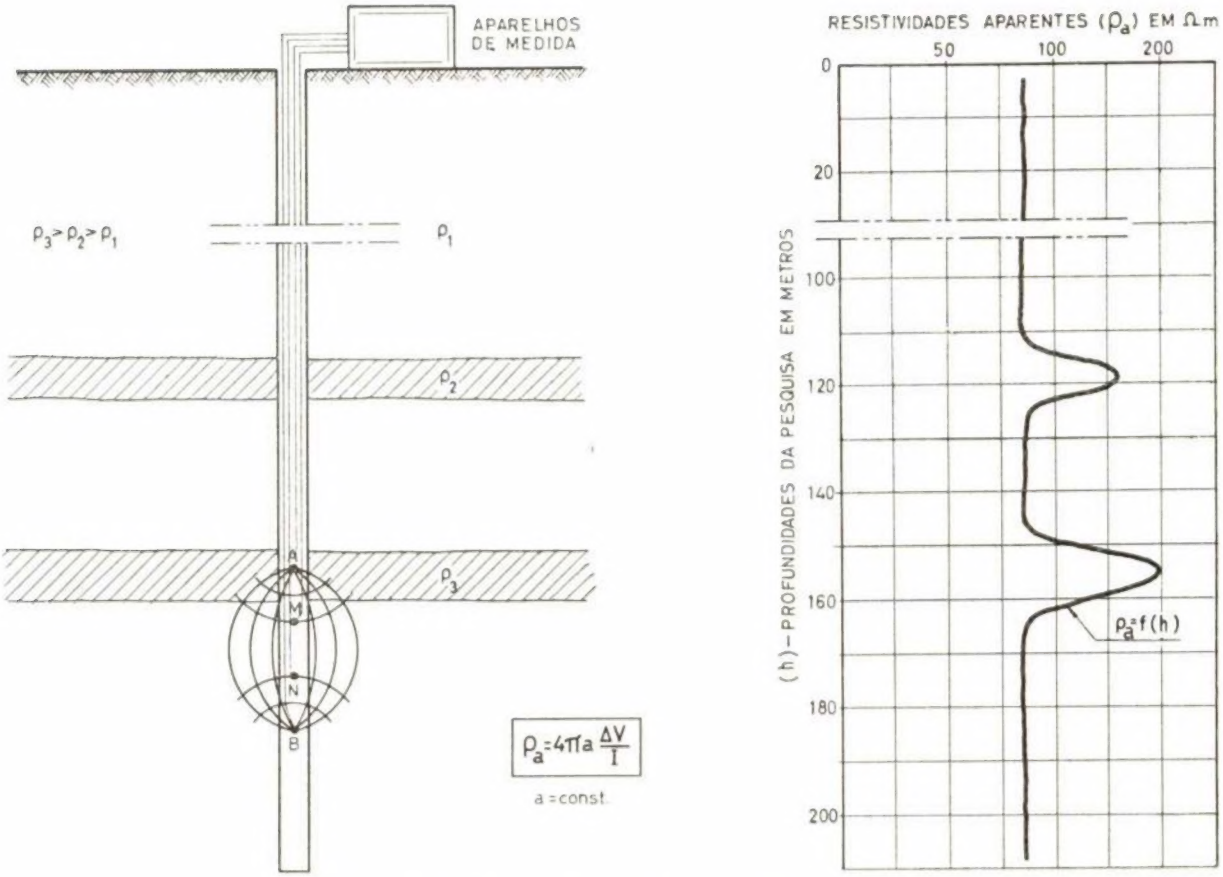


Fig. 9 — *Electrical Logging*. Esquema da montagem utilizada

entre os eléctrodos (M e N) resultante exclusivamente da introdução em (A,B) de uma corrente de intensidade I (fig. 4) não é tarefa fácil. Existem várias fontes de erro, as quais têm de ser prèviamente eliminadas ou compensadas, caso se pretenda obter um valor de ΔV nas condições anteriormente referidas. Entre essas causas de erro, citam-se as seguintes: corrente de *self-potencial*, originadas pela existência de condutas metálicas enterradas, revestimento de cabos eléctricos subterrâneos, depósitos de minérios, cinzas, coque, sucatas metálicas etc., correntes de fuga das instalações eléctricas urbanas, correntes de polarização dos eléctrodos, correntes de percolação, correntes telúricas, etc. A existência de tais correntes no subsolo dá origem a um campo de potenciais que se sobrepõe aquele que se pretende criar artificialmente pela circulação entre A e B de uma corrente eléctrica de intensidade I. Por outro lado, eventuais canalizações metálicas, existentes na zona a prospectar, poderão originar uma distorsão do campo de potenciais que se pretendia estabelecer artificialmente, invalidando, dentro de certa medida, os princípios teóricos do método.

Um equipamento de resistividade eléctrica trabalhando com corrente contínua disporá normalmente dos seguintes elementos:

1) — Um gerador de corrente contínua capaz de fornecer, durante períodos de tempo relativamente curtos, correntes até 5 Ampéres, sob tensões variáveis até 1000 Voltes.
2) — Um milivoltímetro com dispositivo de compensação dos potenciais provenientes do solo, permitindo realizar leituras a partir de 0,1 milivoltes, e dispondo de um campo de medida superior a 5 Voltes distribuído por várias escalas.
3) — Um miliamperímetro com uma precisão tal que permita efectuar leituras a partir de 0,1 miliampéres, e disponha de um campo de medida até 5 Ampéres distribuído por várias escalas.

4) — Eléctrodos de corrente e de potencial, carretéis, para acomodação e transporte dos cabos condutores destinados a estabelecer as ligações entre os eléctrodos e os aparelhos de medida, comutadores, acessórios diversos, etc.

De igual modo se utiliza a corrente alternada nas medições da resistividade. Nesta hipótese o dispositivo de compensação das correntes provenientes do solo será dispensado. No entanto, tal sistema de medição poderá ser perturbado pelas correntes alternadas provenientes de fugas das instalações urbanas, linhas de alta tensão, etc.

Na fig. 10 apresenta-se um equipamento de resistividade eléctrica, colocado em estação durante a realização de alguns trabalhos de campo

Fig. 10 — Aparelhagem utilizada nas medições da resistividade eléctrica.

4 — INTERPRETAÇÃO DOS RESULTADOS

Em muitos casos, os simples valores das resistividades observadas podem dar-nos uma visão bastante aproximada da natureza do terreno, embora no que se refere à estratigrafia já o problema não se apresente com a mesma evidência e simplicidade.

Uma determinação exacta da estratigrafia do subsolo só é possível em casos muito particulares, uma vez que a interpretação matemática das medidas geoeléctricas só é viável no caso de se tratar de um meio homogéneo, com estratificação horizontal ou paralela e limitado por superfícies indefinidas. Por outro lado a diferenciação de estratos contíguos só é possível desde que se verifique um acentuado contraste entre os valores da sua resistividade eléctrica.

O caso mais simples de interpretar corresponderá à dupla camada, constituída por um estrato de espessura h e resistividade ρ_1, repousando sobre um terreno semi-indefinido exibindo, por sua vez, uma resistividade ρ_2.

A interpretação matemática dos resultados geoeléctricos começa a complicar-se na medida em que a profundidade aumenta, bem como o número de camadas ou estratos geológicos em presença.

Embora seja possível, através de um laborioso trabalho de cálculo, abordar ainda o caso das três camadas, tal estudo torna-se demasiadamente exaustivo para que seja económica a sua execução, sendo então preferível fazer uso de métodos aproximados. Tal aproximação consistirá em considerar um terreno de três camadas como se na realidade fosse constituído por dois únicos terrenos, sendo um deles de dupla camada. Tal interpretação poderá ser generalizada através da substituição de um terreno de n camadas por n-1 terrenos de dupla camada. Tratando-se de um artifício de interpretação os valores obtidos não poderão ser exactos, havendo necessidade de corrigir determinadas causas de erro introduzidas no decurso da análise da curva geoeléctrica. Tais correcções são efectuadas com base na teoria dos pontos auxiliares de *Hummel-Ebert* e conduzem a valores quase exactos.

Se é difícil a análise matemática de um diagrama geoeléctrico, obtido sobre um terreno constituído por três camadas homogéneas, contínuas e isótropas, sob o ponto de vista eléctrico, e limitadas por superfícies paralelas e indefinidas, o problema apresenta-se extraordinàriamente complicado se tais hipóteses se não verificarem, tal como acontece com a maioria das formações geológicas existentes na natureza.

A ocorrência de heterogeneidades, falhas geológicas, estratificação curva, anisotropia eléctrica, etc., podem dificultar grandemente, ou excluir mesmo, a hipótese de qualquer tratamento matemático do problema.

Perante tais factos o investigador deverá ter sempre presente que tanto a prospecção geoeléctrica como quaisquer outros métodos de prospecção geofísica são formas indirectas de obter informações sobre a estrutura do subsolo, através de resultados altamente dependentes da distri-

buição de determinadas anomalias e heterogeneidades geológicas, distribuição essa que pode influenciar grandemente as próprias características eléctricas observadas.

Embora a realização das medições geoeléctricas seja relativamente fácil, a interpretação dos resultados apresenta-se, por vezes, bastante complicada e difícil. Em muitos casos só a intuição, a experiência e a habilidade do investigador para correlacionar os resultados das medições com os diferentes parâmetros da estrutura geológica em causa, poderão conduzir a um completo esclarecimento das anomalias encontradas durante a pesquisa geoeléctrica. Uma verdadeira interpretação, baseada nos resultados das medições e apoiada num perfeito conhecimento da geologia do local prospectado, não pode ser realizada através de tabelas, regras fixas ou leis matemáticas que substituam a habilidade e a experiência do investigador. Cada caso exige a ponderação de inúmeros factores difíceis de definir *a priori*, surgindo a interpretação geoeléctrica como resultado de uma cuidadosa análise das várias hipóteses possíveis que pouco a pouco vão sendo eliminadas, muitas vezes através de novos ensaios de confirmação. No caso de tais ensaios não conduzirem a uma única hipótese possível, torna-se indispensável recorrer à prospecção mecânica, ou a outros métodos geofísicos, como único meio de levantar a indeterminação geoeléctrica.

Como fàcilmente se compreende uma informação geológica superficial, convenientemente elaborada, poderá contribuir, de uma forma notável, para completar a solução do problema, prevendo a existência de eventuais leitos argilosos, formações mais ou menos rochosas, acidentes tectónicos, etc. Deste modo, tanto os resultados obtidos na prospecção geoeléctrica, como as hipóteses formuladas para a sua interpretação, deverão ser compatíveis não só com a informação geológica superficial, mas ainda com todos os elementos de estudo provenientes de quaisquer trabalhos de prospecção mecânica que porventura tenham sido realizados no local.

Tratando-se de ensaios susceptíveis de serem normalizados, a obtenção das curvas geoeléctricas $\rho = f(a)$ ou $\rho = f(AB/2)$ é uma operação relativamente simples, uma vez que se disponha de equipamento adequado. No entanto, a sua interpretação geofísica, consistindo em obter as resistividades *Ohmicas* das diferentes camadas geológicas, bem como as respectivas profundidades de jazida, constitui um problema bastante mais delicado, pois as relações analíticas entre tais curvas e as condições geoeléctricas a que as mesmas correspondem são bastante complexas. Embora seja tècnicamente possível traçar curvas de resistividade aparente correspondentes a determinado arranjo de estratos horizontais, nem sempre é viável caminhar em sentido inverso, isto é, dada a curva geoeléctrica determinar as condições geológicas a que a mesma corresponde. Em casos muito especiais, diferentes condições geológicas podem dar origem a uma única curva geoeléctrica, o que dificulta grandemente a interpretação dos resultados.

Têm sido obtidas algumas soluções matemáticas para os casos mais simples, correspondentes a terrenos uniformemente estratificados nos quais cada camada geológica se considera homogénea isótropa e limitada por planos paralelos e indefinidos. Qualquer análise deste tipo, envolve funções de *Bessel* ou a teoria das imagens de *Kelvin* e a maior parte dos resultados a que se tem chegado não passam de complexas especulações matemáticas. Algumas soluções publicadas apresentam um interesse puramente teórico, pois só poderão ter alguma utilidade prática na posse dos próprios autores ou nas mãos de indivíduos com uma preparação matemática tal, que lhes permita penetrar profundamente na teoria das funções harmónicas. Por enquanto, poucas soluções chegaram a atingir uma forma numérica de molde a poderem ser utilizadas nos casos correntes da aplicação prática. Torna-se necessário aguardar que seja levada a efeito uma vasta investigação, orientada no sentido de elaborar ábacos e tabelas, de modo a que tais fundamentos teóricos possam ser utilizados por pessoas de média preparação matemática.

No entanto, dado o crescente interesse pela prospecção geoeléctrica, e tendo em consideração os progressos verificados no cálculo automático, é de presumir que tais elementos de interpretação venham a ser elaborados num futuro mais ou menos próximo.

A experiência mostra que a interpretação quantitativa dos gráficos da resistividade aparente representa o principal trabalho da prospecção geoeléctrica. Tal análise torna-se muitas vezes impraticável sem a existência de curvas padrão, calculadas teòricamente, com as quais se comparam,

à mesma escala, os gráficos obtidos experimentalmente. Por tal motivo têm sido calculadas e publicadas várias séries de curvas teóricas para dois e três terrenos distintos, entre as quais citaremos:

Uma série de 72 curvas, correspondentes a 3 terrenos distintos e utilização do dispositivo geométrico de *Wenner*, publicadas por W. W. Wetzel and Mc. Murry.

Uma série de curvas correspondentes a 3 terrenos distintos e utilização do dispositivo geométrico de *Schlumberger*, publicadas pela Compagnie Général de Geophysique (CGG).

Ábacos de *Cagniard* para dois terrenos distintos, com generalização e correcção para várias camadas geológicas e utilização do dispositivo geométrico de *Schlumberger*.

Independentemente das curvas teóricas anteriormente referidas existem ainda outros métodos de interpretação, mais ou menos empíricos ou mesmo semi-empíricos, tais como o da curva acumulada de *Moore* e o de *Tagg*.

As possibilidades do geofísico, no que se referem à capacidade de interpretação dos resultados geoeléctricos, embora dependam da sua experiência pessoal, ficarão altamente condicionadas pelo número e tipo de curvas teóricas colocadas à sua disposição. As dificuldades aumentam com a profundidade de pesquisa e com o número de camadas geoeléctricamente distintas, sucedendo, muitas vezes, que a curva experimental a interpretar não se encontra representada nas mais completas colecções teóricas. Neste caso só a intuição e a experiência do geofísico poderão solucionar o problema através de métodos mais ou menos empíricos, ou ordenando, em última análise, a realização de uma ou mais sondagens mecânicas para aferição e confirmação dos resultados geoeléctricos, de modo a tornar possível a sua extrapolação.

Não obstante a existência dos condicionamentos anteriormente referidos, o método da resistividade eléctrica apresenta-se como um valioso instrumento de investigação nos domínios da geotecnia. Salvo raras excepções, as quais se podem circunscrever ao caso particular de alguns túneis e galerias de pressão, a prospecção geotécnica não ultrapassará os 50 m de profundidade. Deste modo o método geoeléctrico, cujo principal inconveniente reside no facto da precisão dos resultados decrescer com a profundidade, poderá ser aplicado com acentuadas vantagens técnicas neste tipo de prospecção. Na maior parte dos casos referentes à geotécnia, interessa sobretudo prospectar o terreno até uma profundidade da ordem dos 20 m, ou seja dentro de uma zona pouco profunda e na qual se situam as principais anomalias geológicas que mais poderão interessar à resolução de um vulgar problema de fundações.

(Continua)

NOTICIÁRIO

Simpósio Internacional de Pontes Suspensas

Organizado pelo Ministério das Obras Públicas, realizar-se-á em Lisboa, de *7 a 11 de Novembro de 1966*, um *Simpósio Internacional sobre Pontes Suspensas*.

Neste simpósio, patrocinado pela Associação Internacional de Pontes e Estruturas, serão tratados os principais aspectos da concepção, cálculo, construção, conservação e observação deste tipo de estruturas.

Qualquer informação sobre o simpósio, por exemplo sobre participação ou apresentação de comunicações, deverá ser dirigida a:

Secretariado do Simpósio sobre Pontes Suspensas
Laboratório Nacional de Engenharia Civil
Avenida do Brasil — Lisboa-1

Colóquio Internacional sobre Aditivos de Argamassas e Betões

Organizado pela RILEM — Réunion Internationale des Laboratoires d'Essais et de Recherches sur les Matériaux et les Constructions e pela ABEM — Asssociation Belge pour l'Étude, l'Essai et l'Emploi des Matériaux, vai realizar-se em Bruxelas de 30 de Agosto a 1 de Setembro de 1967, um Colóquio Internacional sobre Aditivos de Argamassas e Betões.

As finalidades deste Colóquio são: por um lado apresentar e discutir a terminologia dos aditivos e os processos de ensaio quer susceptíveis de darem indicações sobre a eficácia destes produtos, quer para controle da sua qualidade, quer ainda para verificação da sua presença nas argamassas e betões; e, por outro lado, passar em revista os conhecimentos resultantes da investigação laboratorial sobre a influência dos aditivos nas propriedades das argamassas e betões.

As línguas oficiais serão o francês e o inglês.

O título e resumo (20 a 30 linhas) das comunicações devem ser enviados até 30 de Setembro de 1966.

O texto integral (máximo de 400 palavras) deverá ser enviado em 3 exemplares até 31 de Dezembro de 1966.

Toda a correspondência deverá ser dirigida a:

A.B.E.M.—R. Dutron, Colloque RILEM «Adjuvants» — 127, Av. Adolphe Buyl, Bruxelles 5 BÉLGICA.

Simpósio sobre problemas de interdependência entre o projecto e a construção de «cascas» de grandes dimensões para edifícios

Este Simpósio realizar-se-á em Leninegrado, de *6 a 9 de Setembro de 1966*, sob o patrocínio da International Association for Shell Structures.

Será consagrado ao estudo dos diversos tipos de coberturas em casca, dos materiais que se aplicam na sua construção, das aplicações dos calculadores electrónicos ao seu projecto, etc.

As línguas oficiais do simpósio serão o inglês, francês, alemão e russo.

Os pedidos de participação ou de quaisquer informações deverão ser dirigidos, o mais brevemente possível, para:

Comité d'Organisation du Symposium IASS, Moscou K-25, Av. Marx, 4, Gosstroi — URSS.

36.º Congresso Internacional de Química Industrial

Este Congresso terá lugar em Bruxelas, de *10 a 21 de Setembro de 1966*, sendo patrocinado pela Sociedade Química Industrial e organizado pela Federação das Industrias Químicas da Bélgica.

Os problemas a serem tratados serão os seguintes:

1 — Organização da investigação.
2 — Problemas técnicos gerais da indústria química.
3 — Combustíveis.
4 — Ciências nucleares.
5 — Metalurgia.
6 — Indústrias químicas minerais.
7 — Indústria dos silicatos.
8 — Petroquímica e carboquímica.
9 — Indústrias fotográfica, farmacêutica e dos materiais corantes.
10 — Indústrias orgânicas diversas.
11 — Indústrias alimentares e agrícolas.
12 — Organização industrial e social.

A recepção dos manuscritos far-se-á até 1 de Abril de 1966.

Qualquer informação poderá ser pedida a:

Sécrétariat Général du XXXVIe Congrès International de Chimie Industrielle, 49, Square Marie Louise, Bruxelles — BÉLGICA.

OS TRAVÕES PODEM AUMENTAR A PRODUTIVIDADE?

TECNICA

SIM-NO 769 OS TRAVÕES NÃO PERDEM A EFICÁCIA, PERMITINDO AO OPERADOR CONDUZIR COM RAPIDEZ E SEGURANÇA

Os travões CAT, inspiram confiança ao operador do camião 769 por não perderem a eficácia. Capaz de uma força contínua de travagem de 560 HP, ou de um esforço intermitente de potência muito mais elevada, o 769 transita pelas estradas de transporte a grande velocidade. Por exemplo, um 769 completamente carregado pode descer uma rampa com a inclinação de 8 %, durante 1,6 km a uma velocidade de 66 km/h, sem necessidade de retardadores auxiliares. Com o 769, os operadores podem conseguir maior produtividade por atingirem maior velocidade nas descidas. Além disto estes travões multi-disco de grande eficácia não necessitam de ajustes... quer dizer: a vida dos travões mede-se em milhares de horas.

CONSIDERE-SE AGORA A SUSPENSÃO:

O operador viaja confortàvelmente e o camião sofre menos desgaste com o sistema de suspensão óleo-pneumática Caterpillar que substitui as molas convencionais, de folha e helicoidais.

...A DESCARGA RÁPIDA:

O 769 descarrega em 12 segundos. Uma só alavanca comanda toda a manobra de descarga. Também é fàcilmente carregável — o 769 proporciona aos operadores das pás carregadoras um grande espaço para descarga dos baldes.

...E A SEGURANÇA:

O 769 é construido segundo o padrão de qualidade comum a todo o material Caterpillar. Programas de ensaio sistemáticos e rigorosos contribuiram uma vez mais para o fabrico de uma máquina 100 % eficaz.

Motor Diesel potente, económico e de confiança... transmissão servo-comandada Cat que ajusta automàticamente a potência às condições da estrada, com 9 velocidades em 3 grupos... velocidades para a frente até 66 km/h. Estas são algumas das razões da maior produtividade do 769, que resultam em mais baixo custo por tonelada.

OS RESULTADOS CONSAGRAM O 769...

Dos E. U. A. — A Dolcito Quarry Company substituiu duas unidades de 16 toneladas por um 769 — Aumento de produtividade, diminuição de despesas.

Da Suiça — A Jura Cementfabriken Co. utiliza um 769 para transporte de calcário detonado e xisto escarificado. Velocidades mais rápidas nas descidas, maior produção. Um dos dirigentes da empresa comenta: «Há muito que aguardávamos um camião com as caracteristicas do 769».

Dos E. U. A. — Os operadores da Latrobe Construction Co. elogiam a suspensão do 769: «Realmente atenua os solavancos», «Conduz-se como um automóvel», «Guia-se fàcilmente... manobra-se bem».

Do Canadá — Transportando calcário, numa exploração mineira, o camião CAT 769 excede em 19 % a produção duma unidade de 36 toneladas. Ciclos mais rápidos com mais viagens por hora conferem superioridade ao 769.

Dos E. U. A. — Jack Gillen, vice-presidente da Gillen Coal Mining Inc. declara: «Num circuito de transporte de 550 m, os nossos seis 769, carregados por duas escavadoras de 3 m³, suportaram uma sobrecarga média de 19 m³ por dia, trabalhando em dois turnos de 7 horas.

A suspensão óleo-pneumática dos 769 e a sua elevada velocidade de operação, proporcionam um aumento de produtividade de 29,5 % em relação aos antigos camiões de 25 toneladas que a Gillen possuia».

Caracteristicas sumárias do 769:

Carga útil	32 toneladas
Capacidade rasa	17,8 m³
Capacidade amontoada (declive 2:1)	22,2 m³
Potência do motor (ao volante)	400 HP
Transmissão	Servo-comandada com divisor de binário
Velocidades: 9 para a frente — 3 para trás, até	66,8 km/h
Pneus	18.0-25 (4 pneus traseiros)
Distância entre eixos	3607 mm
Peso (aproximado)	25 370 kg

A S.T.E.T. dispõe de vasta existência de peças sobressalentes, oficinas especializadas e grande experiência, para garantia do seu investimento. Peça informações acerca do produtivo e económico camião 769

CATERPILLAR

Caterpillar e Cat são marcas registadas de Caterpillar Tractor Co.

S.T.E.T.

SOCIEDADE TÉCNICA DE EQUIPAMENTOS E TRACTORES, S.A.R.L.

PRIOR VELHO – SACAVÉM

Telef. 251 0001-2-3-3-4 **Teleg. "STETRA"**

X5209 P-0166-201
TECNICA XXIV

Impresso em Portugal

VIDA ESCOLAR E ASSOCIATIVA

«Vida Escolar e Associativa» é uma Secção que pretende reflectir as realizações da Escola e da Associação cujo interesse transcenda os elementos nelas directamente envolvidos. Reflectir sobre o meio técnico em geral e sobre os alunos em particular.

Nos últimos anos tem sido posta quase sòmente ao serviço da Semana de Recepção aos Novos Alunos. Passará agora a incluir tambem manifestações de carácter cultural, didáctico, etc., que se enquadrem na definição acima.

É o caso, por exemplo, de conferências, como a presente, feitas para os alunos de determinado curso (ou ano), com vista à extensão dos conhecimentos adquiridos na Escola.

E, sem prejuizo dos artigos que formam o corpo da Revista, pretendemos assim resolver o controverso problema da «Técnica para os alunos (também)». Controverso, porque não se põe em relação a todos os alunos, por um lado, e, por outro, porque o objectivo que está no espirito da «Técnica» parece em boa parte incompativel com aquele.

Trata-se duma experiência, e dos seus resultados se inferirão as correcções a introduzir no rumo agora traçado.

C. D. U. 542.61 : 596.3

ALGUNS ASPECTOS DA EXTRACÇÃO POR SOLVENTES DE CATIÕES METÁLICOS. APLICAÇÕES ANALÍTICAS *

por A. ROMÃO DIAS
Assistente do I. S. T.
Bolseiro da C. E. E. N. (I. A. C.)

RESUMO

Justifica-se o interesse actualmente dispensado à extracção por solventes de catiões metálicos e citam-se os principais passos da evolução deste método. Reveem-se os princípios gerais da extracção por solventes e apresenta-se uma classificação dos sistemas de extracção. Estuda-se em particular o sistema de extracção por formação de quelatos metálicos fazendo-se a formulação teórica e discutindo-se com base nesta as condições das aplicações analíticas. Consideram-se por fim os efeitos «sinérgico» e «anti-sinérgico» apresentando-se as principais tentativas de explicação com base nos trabalhos recentemente publicados. Salienta-se a importância destes efeitos em algumas previsões teóricas.

1. INTRODUÇÃO

1.1 — Princípio

Se dois solventes imiscíveis forem postos em contacto, qualquer substância solúvel em ambos distribuir-se-á, ou sofrerá partição, em proporção definida entre as duas fases. Em certos casos, a substância dissolvida numa fase (nos casos que nos interessam sais metálicos de ácidos inorgânicos em solução aquosa) é transferida em maior ou menor grau para a segunda fase (a qual é um solvente orgânico como o benzeno, o clorofórmio, etc.). Este é o princípio da extracção líquido-líquido.

1.2 — Importância actual

A extracção de compostos metálicos de soluções aquosas não miscíveis com a água tem hoje em dia larga aplicação na Química Analítica e na Química preparativa de elementos radioactivos, quer na separação dos elementos das séries naturais de desintegração (por exemplo separação do tório e do protactínio) quer na separação dos combustíveis nucleares irradiados. Igualmente im-

* Conferência integrada no «I Ciclo de Conferências de Química», proferida em 24/2, 7/3 e 15/3 de 1966.

portante tem sido a utilização do método de extracção por solventes nos estudos teóricos de determinação da composição e estabilidade de vários complexos.

1.3 — Vantagens do método

A larga aplicação do método de extracção por solventes é devida às vantagens deste processo como poderosa técnica de separação: rapidez, aplicação a microquantidades, elevado poder separador tanto para misturas muito complexas como para elementos com propriedades químicas muito semelhantes (p.e. zircónio e háfnio, terras raras, níquel e cobalto, nióbio e tântalo, etc.), separações muito nítidas, o que é uma vantagem sobre o método de precipitação e aparelhagem muito simples (pode fazer-se com ampolas de decantação apenas). Além destas vantagens oferece ainda a possibilidade de ser utilizada como processo tecnológico contínuo muito eficiente, o que tem particular importância na tecnologia nuclear, onde se usam volumes limitados e baixas concentrações.

Os estudos cada vez mais numerosos sobre esta técnica respondem a uma das duas tendências principais da Química Analítica moderna: métodos de separação cada vez mais poderosos e grande desenvolvimento dos métodos experimentais de determinação em particular métodos físicos.

1.4 — Evolução histórica

O desenvolvimeto do método da extracção por solventes deu-se mais pela observação de comportamentos inesperados do que por desenvolvimentos técnicos ou teóricos. Assim Péligot [84] observou em 1842 o poder do éter para remover o nitratro de uranilo de soluções aquosas nítricas. Skey [105] em 1867 notou a solubilidade de vários tiocianatos em éter e propôs o uso da extracção por solventes para separar o cobalto do níquel; o ouro da platina; o ferro dos alcalino-terrosos, do alumínio, do crómio, do manganês, do urânio, da platina e do níquel. Este autor observou também as diferentes extractabilidades dos cloretos metálicos, mas este aspecto só teve importância analítica após o trabalho de Rothe [91] que em 1892 explorou a extracção do cloreto férrico a partir de soluções clorídricas. Swift [110] em 1924 estendeu o método à extracção do tricloreto de gálio.

Bock e col. [12] fizeram também estudos diversos sobre a extracção de catiões metálicos de soluções de HNO_3, HSCN, HF, HCl, HBr.

Um grande passo em frente foi dado por Hellmuth Fischer [30] que estudou intensivamente o uso da ditizona que provou ser um agente extractante extraordinàriamente versátil. Por seu lado Calvin [89] introduziu um novo extractante 1,1,1-tenoiltrifluoracetona (TTA) que tem tido enorme importância na Química Analítica, em particular na separação dos elementos transuranianos.

Paralelamente à descoberta de novos agentes quelantes orgânicos de larga aplicação na extracção dos catiões metálicos, aumentou também a gama de solventes orgânicos utilizados. Assim Warf [117] introduziu o tributilfosfato (TBP) que é um solvente bastante resistente (em particular às soluções nítricas de cério) e que deu grande desenvolvimento à extracção por solventes visto combinar as propriedades de solvente com as de agente de extracção selectivo. O grande número de estudos dedicados às aminas de cadeias longas, trialquilfosfina-óxidos, etc., reflecte o grande interesse (tanto no domínio da investigação como no comercial) dedicado a este aspecto da extracção por solventes.

Os primeiros estudos teóricos foram feitos por Berthelot e Jungfleisch (1872): «Les quantités dissoutes par un même volume de deux liqueurs sont entre elles dans un rapport constant» [7].

Nernst em 1891, estudou mais cuidadosamente o problema e deduziu a seguinte *isotérmica de partição*: «Um soluto distribuir-se-á entre dois solventes imiscíveis de forma que o quociente das concentrações do soluto nas duas fases depois de equilibradas, a uma dada temperatura, é constante desde que o soluto tenha o mesmo peso molecular em ambas as fases» [80].

A extensão desta ideia básica aos sistemas inorgânicos foi muito lenta. Embora Kolthoff e Sandell tenham discutido quantitativamente a extracção por solventes do ditizonato de zinco em 1941 [67], a primeira tentativa de um tratamento teórico quantitativo completo da extracção por solventes dos complexos metálicos só foi publicada em 1949 por Irving e Williams [48]. Neste mesmo ano alguns aspectos deste

problema foram também estudados por CONNICK e Mc VEY [15] e por FURMAN [33].

Embora desde essa altura tenham sido feitas muitas tentativas para elucidar quantitativamente a extracção por solventes de sais metálicos a partir de soluções aquosas de ácidos minerais (o uso de radionuclídos facilitou muito este estudo) a extensão do método a um grande número de metais fez aparecer novos fenómenos que complicaram muito a interpretação quantitativa da extracção. Tornou-se claro que se tem de entrar em conta com a formação de espécies intermédias em solução aquosa e com a existência de uma ou mais espécies provenientes da combinação do sal metálico com o ácido mineral, a água e o solvente orgânico. Em 1955 IRVING, WILLIAMS e ROSSOTTI [51] apresentaram o primeiro tratamento quantitativo completo nesta via e, quase ao mesmo tempo apareceu um tratamento análogo devido a RYDBERG [94].

Das principais revisões de literatura e estudos teóricos gerais feitos nos últimos anos são de salientar os publicados por MORRISON (1950) [78], IRVING (1951) [49] KUZNETSOV (1954) [68] (com exaustiva revisão da bibliografia russa), ALDERS (1955) [3], MORRISON e FREISER (1957) [79], DIAMOND e TUCK (1950) [20], MARTIN e HOLT (1959) [73], FOMIN (1960) [31] (literatura russa principalmente), MARCUS (1962) [72] (faz a revisão de literatura publicada desde o trabalho de DIAMOND e TUCK até ao início de 1962 dedicando pouca atenção à extracção de quelatos metálicos), STARY (1964) [109], SCHWEITZER (1964) [102].

É de salientar que a grande maioria dos trabalhos publicados nos últimos anos foram realizados sob os auspícios das Comissões Nacionais de Energia Nuclear dos vários países.

2. CONCEITOS BÁSICOS E DEFINIÇÕES

2.1 — Regra das fases de Gibbs

A extracção por solventes baseia-se, no caso mais simples, na distribuição de um soluto entre duas fases não miscíveis. Neste caso aplica-se portanto a clássica regra de GIBBS

$$F + V = C + 2 \qquad (2-1)$$

em que F representa o número de fases, V a variância ou número de graus de liberdade do sistema e C o número de componentes do sistema. Tratando-se de dois solventes imiscíveis e um soluto, portanto duas fases e três componentes o número de graus de liberdade é três. Isto significa que se fixarmos a concentração do soluto numa fase, a uma dada temperatura e uma dada pressão, a concentração do soluto na outra fase fica determinada. Esta relação das concentrações do soluto nas duas fases é descrita quantitativamente pela lei de distribuição.

2.2 — Lei de distribuição

NERNST deduziu uma lei de distribuição segundo a qual quando um soluto A se distribui por duas fases α e β, constituídas por solventes essencialmente não miscíveis, o quociente da concentração do soluto nas duas fases, no equilíbrio, a uma dada temperatura, é constante desde que o soluto tenha o mesmo peso molecular em ambas as fases (não haja reacções de associação ou dissociação). Isto é

$$A^{\alpha} \rightleftarrows A^{\beta}$$

$$p = \frac{[A^{\beta}]}{[A^{\alpha}]} \qquad (2-2)$$

onde p, que é o coeficiente de partição ou de distribuição, seria independente da concentração do soluto e do volume das fases. Se imaginarmos o aumento da concentração total do soluto até uma fase estar saturada alcançando a concentração $[A^{\alpha}_{s}]$ a segunda fase deve ficar simultâneamente saturada com a concentração $[A^{\beta}_{s}]$. O coeficiente de distribuição $[A^{\beta}_{s}]/[A^{\alpha}_{s}]$ representará então o cociente da solubilidade do soluto nas duas fases.

Esta isotérmica de partição de NERNST só se aplica num número muito restrito de casos pois não é termodinâmicamente correcta (como veremos em 2.3) e porque se aplica apenas a uma dada espécie; em geral, existem várias espécies do soluto em cada fase, as quais estão em equilíbrio químico entre si. Tem então de definir-se um coeficiente de partição p_i para cada espécie i o qual não deve ser afectado pela presença das outras espécies.

Para limitar o domínio de validade desta lei de partição, façamos a sua derivação termodinâmica.

2.3 — Derivação termodinâmica da lei de distribuição

Para uma dada temperatura e uma dada pressão o equilíbrio é atingido quando o potencial químico μ do soluto for igual em ambas as fases

$$\mu_A^{\alpha} = \mu_A^{\beta} \qquad (2\ 3)$$

Sabemos que, no caso geral, o potencial químico depende linearmente do logarítmo da actividade (A) (e que no caso restrito do comportamento ideal da solução depende do logarítmo de concentração [A]). Vem então:

$$\mu_A^{o\alpha} + R\,T \ln (A^{\alpha}) = \mu_A^{o\beta} + R\,T \ln (A^{\beta}) \quad (2\text{-}4)$$

ou

$$\mu_A^{o\alpha} + R\,T \ln m_A^{\alpha} + R\,T \ln \gamma_A^{\alpha} =$$

$$= \mu_A^{o\beta} + R\,T \ln m_A^{\beta} + R\,T \ln \gamma_A^{\beta} \quad (2\text{-}5)$$

em que:

μ^o — potencial químico padrão (definido para uma solução 1 molal)

m_A — concentração molal do soluto

γ — coeficiente de actividade molal

os símbolos α e β referem-se às 2 fases em presença.

De (2-3) e (2-5) podemos obter uma expressão para o coeficiente de partição termodinâmico p_T

$$p_T = \frac{(A^{\beta})}{(A^{\alpha})} = e^{-(\mu_A^{o\beta} - \mu_A^{o\alpha})/RT} \qquad (2\text{-}6)$$

Uma vez que os $\mu^o\,\mu^o$ são constantes desde que a presença do soluto não afecte apreciàvelmente a solubilidade mútua dos dois solventes (o que é, em geral, válido nos sistemas utilizados na extracção de sais inorgânicos) podemos escrever

$$p_T = \frac{(A^{\beta})}{(A^{\alpha})} = k' \qquad (2\text{-}7)$$

em que k' é uma constante para um dado sistema a uma dada temperatura.

O coeficiente de partição definido por NERNST (cociente de concentrações) é dado por:

$$p = \frac{m_A^{\beta}}{m_A^{\alpha}} = k' \frac{\gamma_A^{\alpha}}{\gamma_A^{\beta}} \qquad (2\text{-}8)$$

Vemos pois que a isotérmica de partição de NERNST aplica-se para uma dada espécie simples numa gama de concentrações em que $\gamma_A^{\alpha}/\gamma_A^{\beta} = 1$ e pode aplicar-se na prática quando a concentração total do soluto C_A for muito baixa, com o que γ_A^{α} e γ_A^{β} tendem para 1.

Para concentrações mais elevadas isto deixa de ser verdadeiro e teremos de estudar as variações desses coeficientes para cada caso, como veremos no capítulo seguinte.

2.4 — Cociente de distribuição

Atendendo a que se podem dar reacções químicas entre o soluto e outros componentes das fases, o que afecta profundamente a distribuição desse soluto, tem maior interesse prático, particularmente do ponto de vista analítico, considerar a distribuição estequiométrica global do componente que nos interessa, introduzindo-se para isso uma nova quantidade chamada *cociente de distribuição q*. Se considerarmos o componente A que pode existir em várias espécies em cada fase, definiremos cociente de distribuição por

$$q = \frac{\text{Concentração total de A na fase orgânica}}{\text{Concentração total de A na fase aquosa}}$$

Conhecidos todos os equilíbrios em jogo podemos relacionar fàcilmente q com p_i.

Para exemplificar consideremos a distribuição da oxina (8-hidroxiquinolina) entre clorofórmio e água.

Os equilíbrios que se estabelecem são:

$$H_2O_x^+ \rightleftarrows HO_x + H^+ \quad k_1 = \frac{[HO_x]\,[H^+]}{[H_2\,O_x^+]} = 8 \times 10^{-6}$$

$$HO_x \rightleftarrows O_x^- + H^+ \quad k_2 = \frac{[O_x^-][H^+]}{[H\,O_x]} = 1{,}4 \times 10^{-10}$$

$$(H\,O_x) \rightleftarrows (HO_x)_o\ ^{(1)} \quad p = \frac{[H\,O_x]_o}{[HO_x]} = 720$$

(1) — Por questão de simplicidade representamos a fase orgânica por um índice o e não pomos nenhum índice para a fase aquosa.

Assim:

$$q = \frac{|HO_x|_o}{|HO_x|} = \frac{[HO_x]_o}{[H_2O_x^+] + [HO_x] + [O_x^-]}$$

Substituindo as concentrações das várias espécies pelo seu valor tirado das expressões das constantes de equilíbrio, temos

$$q = \frac{p}{\frac{[H^+]}{k_1} + 1 + \frac{k_2}{[H^+]}}$$

Os valores de q calculados através desta fórmula para vários valores de pH concordam snbstancialmente com os determinados experimentalmente por LACROIX [69].

2.5 — Percentagem de extracção

Uma outra forma prática, e mais expressiva do ponto de vista analítico, de descrever as extracções é usar a percentagem de extracção $^0/_0$ E. Esta quantidade está relacionada com o cociente de distribuição pela relação:

$$^0/_0\,E = \frac{100}{q + (v/v_0)} \qquad (2\text{-}9)$$

onde v_0 representa o volume da fase orgânica e v o volume da fase aquosa.

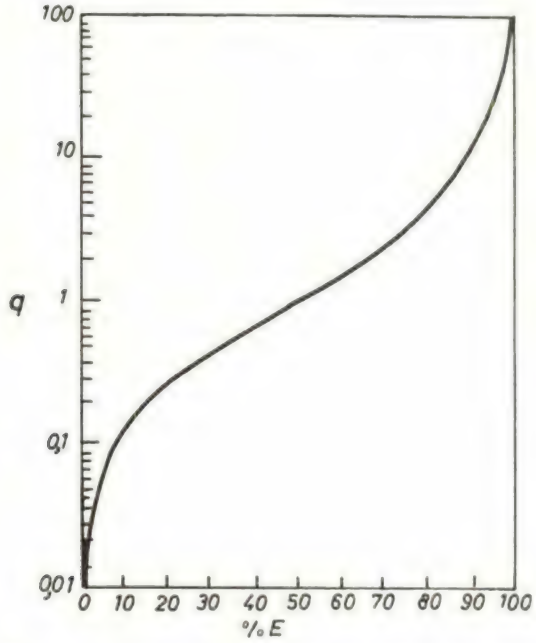


Fig. 1 — Relação do cociente de extracção com a percentagem de extracção

Na fig. 1 representa-se gràficamente a relação entre q e $^0/_0$E para $v/v_0 = 1$.

Quando a eficiência de extracção se aproxima de 100 $^0/_0$ o quociente de extracção tende para infinito. Assim, por exemplo, para diferenças no valor de $^0/_0$ E de 99 para 100 $^0/_0$ temos diferenças no valor de q de 99 para infinito o que à primeira vista nos pode dar uma ideia errada sobre a diferença de extracção em ambos os casos. O conceito de percentagem de extracção é pois preferível nestes casos.

3. VARIAÇÃO DOS COEFICIENTES DE DISTRIBUIÇÃO COM AS CONCENTRAÇÕES. COEFICIENTES DE ACTIVIDADE [72]

3.1 — Generalidades

Como dissemos, o coeficiente de distribuição só é independente da concentração do soluto em casos ideais (constante de partição termodinâmico). Esta independência não se verifica se as fases não forem completamente imiscíveis ou sempre que houver interacções entre o soluto e o solvente ou reacções de associação ou dissociação (lei de NERNST).

Embora as condições ideais nunca sejam obtidas na prática, alguns sistemas, contudo, aproximam-se deste comportamento e a isotérmica de extracção, isto é, a representação da concentração do soluto na fase orgânica em função da concentração do soluto na fase aquosa, pode apresentar uma porção linear na zona das pequenas concentrações, sendo o coeficiente angular igual ao coeficiente de distribuição. Para concentrações mais elevadas dão-se interacções com o solvente orgânico, o qual pode ficar saturado, e a isotérmica torna-se assintótica; nestas condições os coeficientes de distribuição podem depender dos volumes relativos das duas fases. Por outro lado o facto de trabalharmos com concentrações muito pequenas pode dar origem a complicações devidas à adsorção nas paredes do vaso ou a reacções com impurezas. Em geral, contudo, os coeficientes de distribuição são independentes da relação de volumes e dependem só da concentração do soluto a extrair e da composição das duas fases.

As variações no cociente de distribuição são devidas por um lado a reacções químicas que envolvam o soluto e por outro a interacções não

específicas com os solventes e os outros solutos.

As reacções químicas podem ser descritas em termos da estequiometria e constantes dos equilíbrios respectivos pois obedecem à lei de acção das massas. Este tipo de interacções é muitas vezes suficiente para descrever o comportamento aproximado dos cocientes de distribuição. Contudo, os efeitos não estequiométricos dos outros solutos e os efeitos de interacção dos solventes que são considerados como efeitos de não-idealidade e descritos em termos de coeficientes de actividade desempenham um papel importante e podem obscurecer o esquema simples da dependência dos efeitos estequiométricos.

Vamos considerar agora os efeitos não estequiométricos das concentrações nos coeficientes de distribuição, reservando a discussão dos efeitos estequiométricos para quando estudarmos a extracção dos quelatos metálicos.

3.2 — Efeitos não estequiométricos da concentração

3.2.1 — Fase orgânica

Os coeficientes de actividade dos componentes mistos dos sistemas de extracção por solventes são difíceis de determinar. É no entanto possível determinar os coeficientes de actividade dum solvente num diluente, por exemplo, por crioscopia ou medição de tensões de vapor no diluente e aplicação da equação de GIBBS-DUHEM [76].

Esses coeficientes de actividade podem ser expressos de formas diferentes em função da concentração do solvente. Por exemplo

$$f_{S_o} = 1 - 0{,}24\ [S]^{0{,}48} \quad \text{para TTA} \quad [88]$$

$$\log f_{S_o} = 0{,}3\ (1 - [S])^2 \quad \text{para TBP em petróleo} \quad [92]$$

$$\log f_{S^o} = -1{,}0\ [S] \quad \text{para TBP em petróleo} \quad [44]$$

A não concordância das duas últimas expressões mostra, como a respeito dos coeficientes de actividade, a situação é pouco satisfatória mesmo para solventes tão bem estudados como o TBP. A situação piora ainda quando é necessário considerar os coeficientes de actividade dos solventes em presença dos ácidos e dos sais extractados.

Em primeira aproximação supõe-se muitas vezes que os coeficientes de actividade de todas as espécies não dissociadas S na fase orgânica variam de maneira análoga, isto é,

$$\log f_{S_o} = K\ [S] \qquad (3\text{-}1)$$

em que K é a constante de salinidade, em geral positiva e elevada.

Não existe, contudo, nem teoria nem modelo experimental para uma solução geral do problema; em alguns sistemas aparecem ainda complicações devidas à auto-associação do solvente a qual pode depender da presença das espécies extractadas.

O mais seguro, em geral, é trabalhar a baixas concentrações e comparar o sistema com um caso em que o comportamento ideal é conhecido. Os desvios são então atribuídos à não idealidade, isto é, calculam-se os coeficientes de actividade e aplicam-se ao sistema em estudo.

3.2.2. — Fase aquosa

Na fase aquosa, há problemas similares. Os coeficientes de actividades em misturas não são muito bem conhecidos, principalmente para as elevadas concentrações geralmente envolvidas nestes casos.

Na extracção de quelatos é muitas vezes possível utilizar um meio iónico inerte constante o qual mantém os coeficientes de actividade aproximadamente constantes. Com os outros sistemas de extracção isto é raras vezes possível. Verificou-se que o ião perclorato, frequentemente adicionado para manter a força iónica constante, admitindo que não forma complexos, participa na extracção pelo TBP e por outros solventes. Da mesma forma o ácido perclórico interfere sèriamente na extracção dos ácidos halogenometálicos (ver Cap. 4 classe B) visto que fornece hidrogeniões que vêm a afectar a lei de acção de massas. Por isso, estes reagentes não podem ser usados em todos os casos para manter um meio iónico inerte constante.

Uma solução satisfatória para o problema do efeito salino ainda não foi encontrada. A expressão de DEBYE em termos de efeitos eléctricos [18] e a de MC DEVIT e LONG em termos de pressões internas [74] explicam alguns dos efeitos observados. A redução da actividade da água ou a desidratação do metal a ser complexado por catiões alta-

mente hidratáveis são provàvelmente também efeitos importantes.

Dois investigadores russos propuseram tratamentos semi-empíricos que permitem avaliar o efeito salino: ADAMASKII [1] descreve o efeito em termos do parâmetro S

$$S_{ug} = \frac{\alpha_u C_u + \alpha_g C_g}{(1\,000 - C_u \bar{v}_u - C_g \bar{v}_g) / 18 + I_u + I_g} \quad (3\text{-}2)$$

C — molaridade
α — número de moléculas de água por mole
$\bar{v}$ — volume molar da espécie hidratado
I — contribuição para a força iónica do sal a extrair (u) e do agente salino adicionado (g)

Se a relação $q = f(S)$ for for conhecida para um dado solvente, $q = f(S, C_g)$ pode ser calculado desde que se conheça α_g e $\bar{v}_g$ que são dados em tabelas.

Embora a equação satisfaça em alguns casos e preveja satisfatòriamente alguns tipos de comportamento como o aumento de eficiência da extracção por efeito do agente salino adicionado (efeito de «salting-out») com o aumento dos valores de α_g e $\bar{v}_g$, o significado físico do parâmetro é obscuro.

Outra aproximação foi proposta por SOLOVKIN [106] que encontrou a relação

$$\log q = \text{const.} + 3 \log R'e \quad (3\text{-}3)$$

para a extracção do urânio com diisoamil-metil-fosfonato, em que

$R'e = m\ z\ R'$
m = molaridade do agente salino
z = carga do catião do agente salino
R' = densidade molar superficial de água na primeira esfera de coordenação.

$$R' = n_{/4\pi} (r + 1{,}38)^2$$

n — número de coordenação
r + 1,38 — raio cristalino modificado do catião (A).

Embora R' tenha significado físico e a expressão dê bons resultados em alguns casos (em particular para nitratos de metais mono, di, trivalentes) alguns factos não têm explicação de tal forma que esta expressão não dá base para um tratamento teórico geral do efeito salino.

Este efeito é mais frequentemente descrito pela equação de SETCHENOV

$$\log f_u = k_{ug} C_g \quad (3\text{-}4)$$

f_u — coeficiente de actividade da espécie a extrair U
C_g — concentração molar do sal
k_{ug} — coeficiente de salinidade, específico para u e g

O coeficiente de actividade dum electrólito extractável pode frequentemente ser descrito duma forma análoga quando um outro electrólito está presente em elevada concentração.

Estas considerações têm sido aplicadas muito frequentemente à extracção de espécies inorgânicas sem, contudo, se basearem em nenhuma teoria fundamental que descreva quantitativamente o fenómeno.

No caso da extracção de complexos metálicos os efeitos de formação de complexos e os efeitos salinos não podem ser separados. Admite-se geralmente que o grau de eficiência dum agente salino aumenta com o potencial iónico e o número de hidratação do seu catião e com os coeficientes de actividade a elevadas concentrações. Dados coligidos para os cloretos [19] e para os nitratos [64, 96, 113, 120] exemplificam estas relações. A ordem de importância, contudo, pode ser diferente para sistemas de extracção distintos e, em particular, com os catiões polivalentes a importância relativa do anião actuando como ligando e do catião actuando como agente desidratante pode não ser clara e é difícil decidir quando é que sais diferentes podem ser comparados para molaridades e normalidades iguais.

No caso do metal estar presente em quantidades ínfimas (vestígios) a sua concentração tem um efeito desprezável no coeficiente de actividade do electrólito que fornece o ligando, em geral presente em macroquantidades, o qual tem pràticamente o mesmo valor que em soluções puras. Do mesmo modo o coeficiente de actividade do metal não é influenciado pela concentração do seu sal, mas depende da do electrólito presente em macroquantidades. Supõe-se muitas vezes que a relação dos coeficientes de actividade de vários complexos formados por um metal com um dado ligando é independente da concentração do ligando numa dada gama de concentrações. Além

disso, a actividade do ligando é melhor descrita pelo produto da sua concentração pelo coeficiente de actividade médio do electrólito que fornece o ligando. As expressões da lei de acção das massas obtidas usando estas hipóteses verificam os dados experimentais em medições espectrofotométricas, de permuta aniónica e de extracção por solventes.

A dependência dos cocientes de distribuição da natureza e concentração dos chamados diluentes «inertes» só foi estudada recentemente e referir-nos-emos a ela mais tarde (cap. 6).

4. CLASSIFICAÇÃO DOS SISTEMAS DE EXTRACÇÃO

Para que uma dada espécie seja solúvel num solvente orgânico deve ser eléctricamente neutra e pouco hidratrada. No caso da extracção isso pode conseguir-se por vários processos. Os sistemas de extracção podem ser classificados de acordo com as reacções envolvidas e a natureza das interacções soluto-solvente. Deve, contudo, ter-se presente que há transições graduais entre os vários tipos de comportamento.

A. *Distribuição de moléculas neutras covalentes entre soluções aquosas e solventes inertes.*

É uma distribuição física baseada nas solubilidades relativa destes compostos na água e em solventes como os hidrocarbonetos, o tetracloreto de carbono, etc.

Apresentam este comportamento, por exemplo o tetróxido de ruténio, o iodo, os halogenetos de mercúrio.

Alguns destes compostos entram, na fase aquosa, em equilíbrios com outras espécies e o comportamento na extracção pode então fornecer informações sobre estes equilíbrios (é o caso de extracção do iodo por tetracloreto de carbono de uma solução onde também haja ião iodeto dando-se portanto o equilíbrio $I_2 + I^- \rightleftarrows I_3$).

Aplicações analíticas: extracção selectiva do germânio, arsénio e mercúrio de meio clorídrico (11 M) de todos os outros elementos usando solventes inertes.

B. *Extracção dos ácidos halogenometálicos.*

Envolve complexos aniónicos dos metais com ligandos, principalmente halogenetos; estes são extraídos sob a forma de ácidos cujos protões são solvatados pelos solventes contendo átomos doadores, principalmente oxigénio.

Os sistemas desta classe tinham sido pouco estudados até ao trabalho de DIAMOND e TUCK [20].

Um aspecto interessante encarado em estudos recentes foi a verificação (confirmada depois por ressonância paramagnética [43]) de que na extracção do cloreto férrico pelos éteres a espécie orgânica é o $HFeCl_4$ solvatado, contràriamente à sugestão de MORRISON e FREISER [79] que admitia antes uma solvatação do Fe^{3+}, estando o ferro solvatado rodeado tetraèdricamente pelo Cl^-. A solvatação verificada está pois limitada ao protão e à solvatação secundária.

Outro caso interessante é o do Mo (VI) em que a espécie MoO_2Cl_2 solvatada é extraída para valores baixos da acidez.

C. *Extracção por solvatação directa do catião metálico pelo solvente solvatante.*

Neste caso é, em geral, possível determinar um número definido de solvatação o qual é a diferença entre o número de ligandos aniónicos necessários para tornar o complexo neutro e o número de coordenação do metal.

Em geral há ainda uma segunda solvatação. A extracção por solvatação directa do catião não necessita uma complexação do metal pelo anião como na extracção dos ácidos halogenometálicos. Mesmo sais de aniões que têm pouca tendência para se associarem com metais podem também ser extraídos. Assim o perclorato de uranilo é extraído pelo éter tal como o nitrato. Em certos casos os percloratos são mesmo mais fàcilmente extractáveis do que os cloretos, provàvelmente porque os iões cloreto podem deslocar as moléculas solvatantes de primeira esfera de coordenação em volta do metal.

Em muitos casos subsiste ainda a dúvida se a extracção se dá por solvatação directa do catião ou por solvação do protão (classe B).

Um caso interessante é a fácil extracção do tiocianato de cobalto por alcoóis, éteres, esteres e cetonas. Verificou-se que a fase orgânica contém um complexo tetraédrico de cobalto (que difere pela cor azul e outras propriedades espectrais do complexo octaédrico cor-de-rosa da fase aquosa).

CONSTRUÇÕES TÉCNICAS, LDA.

PRAÇA DO MUNICÍPIO, 13-3.º — LISBOA 2 • TEL. 36 65 06

SONDAGENS • FUNDAÇÕES
TRABALHOS MARÍTIMOS
PONTES E ESTRUTURAS

LUANDA

Cais acostável com 372 metros de comprimento, em construção

Projecto e execução de CONSTRUÇÕES TÉCNICAS, LDA.

HOTEL DOS NAVEGADORES

60 quartos todos com banho e balcão

Aberto todo o ano

MONTE GORDO

Telef. 451

ALGARVE

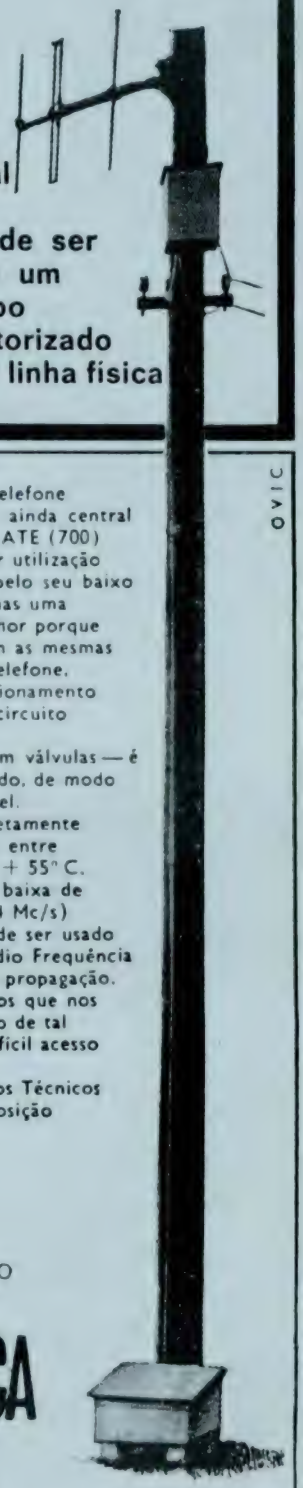
Construído por CORUL

Construções e Reparações Urbanas, Lda.

R. Conde de Sabugosa, 4, 5.º Esq. — LISBOA

Telefs. 76 02 11 — 76 48 64

O mesmo que se obtém com um telefone normal através de um circuito físico, pode ser agora obtido com um feixe hertziano tipo ATE (700) transistorizado sem usar qualquer linha física



Quer seja de telefone para telefone ou telefone para central ou ainda central para central, o equipamento ATE (700) é o mais recente e de melhor utilização nos centros rurais. Melhor pelo seu baixo consumo, pois consome apenas uma carga de pilhas por ano. Melhor porque sendo um rádio telefone tem as mesmas possibilidades que tem um telefone, inclusivé facilidades de funcionamento com linhas partilhadas num circuito de transmissão.
Melhor ainda porque não tem válvulas — é completamente transistorizado, de modo a ter a maior duração possível.
É de instalação fácil, completamente estanque podendo trabalhar entre temperaturas de — 20° C a + 55° C.
Fabrica-se nas bandas alta e baixa de VHF (54/88 Mc/s), (150/184 Mc/s) tendo ainda a possibilidade de ser usado com um amplificador de Rádio Frequência para um aumento do raio de propagação.
Estes são portanto os motivos que nos levam a aconselhar a adopção de tal equipamento em áreas de difícil acesso para manutenção.
Para mais detalhes os Serviços Técnicos da AEP estão à inteira disposição de V. Ex.ª.

OVIC

A.E.P. Fábrica CABO RUIVO

AUTOMÁTICA ELÉCTRICA PORTUGUESA

LISBOA S A R L

Associada ao grupo de companhias PLESSEY Inglaterra

BRUBAKER e JOHNSON [13] explicam a extracção em termos de espécies $(HS)_2^+$ Co $(CNS)_4^{2-}$, mas não encontraram acordo perfeito entre as propriedades de doação electrónica das cetonas que estudaram e o poder de extracção. Uma outra possibilidade que estes autores não estudaram é a formação de Co $(S)_2$ $(CNS)_2$ a qual também é tetraédrica e não envolve o ácido.

Sobre as extracções a partir de soluções de sulfatos existe pouca informação, mas parece que neste caso há apenas solvatação directa dos catiões.

Nos solventes desta classe encontramos, além dos solventes da classe B, aminas e solventes fortemente solvatantes com grupos P = O como por exemplo o tri-n-butilfosfato (TBP).

O modo de comportamento das aminas é similar ao dos esteres e não apresentam propriedades de coordenação ou de solvatação especiais.

Contudo, em soluções ácidas, os compostos básicos de azoto coordenam protões preferencialmente e actuam como o descrito na classe F.

Os compostos neutros de fósforo como os esteres fosfato, fosfonato, fosfinato e fosfina-óxido têm tido ùltimamente uma enorme utilização. O uso do TBP foi tão intenso que uma revisão feita por WALLACH em 1962 se tornou obsoleta quando ainda estava em preparação.

Cedo se compreendeu que o poder solvatante destes compostos depende da basicidade do grupo P = O. Compostos com um grupo fosforilo mais básico devem ter melhores propriedades extractoras. Observa-se geralmente que o poder de extracção aumenta pela ordem fosfato < fosfonato < fosfinato < fosfina-óxido. Assim, por exemplo, existe uma correlação directa entre o coeficiente de distribuição do urânio e o comprimento de onda de absorção no infra-vermelho do grupo fosforilo. Esta é uma medida de mudança da configuração P = O para $P^+ - O^-$ e, portanto, do aumento de basicidade. As constantes de equilíbrio para a reacção

$$UO_2^{2+} + 2NO_3^{=} + 2\,So \rightleftarrows UO_2\,(NO_3)_2\,S_2o$$

variam na mesma ordem

$S = (BuO)_3\,PO$	$\log k = 1{,}08$
$S = (BuO)_2\,Bu\,PO$	$\log k = 2{,}78$
$S = (BuO)\,Bu_2\,PO$	$\log k = 4{,}47$
$S = Bu_3\,PO$	$\log k = 6{,}58$

Estas observações foram confirmadas no estudo de outros sistemas de extracção.

D. *Classe de permutadores catiónicos líquidos.*

Estes permutadores são ácidos orgânicos, principalmente esteres fosforosos ácidos. Quando dissolvidos em diluentes, extraem os metais formando com eles complexos em geral solvatados com moléculas adicionais do ester, como por exemplo na extracção dos lantanoides com o ácido dibutilfosfórico em que se forma Ln $(Bu_2\,PO_4.\,H\,Bu_2\,PO_4)_3$.

Para valores elevados da acidez a dissociação ácida dos esteres é reprimida e eles actuam apenas como agentes solvatantes do tipo do TBP (classe C).

Em muitos casos os esteres fosforosos ácidos actuam como agentes quelantes, quando o metal desloca o hidrogénio ácido e forma um anel de quelação com 2 átomos de oxigénio ligados ao fósforo.

Verificou-se que o poder extractante dos esteres fosforosos ácidos baseia-se, por um lado, na sua capacidade para formar quelatos com o metal a extrair e, por outro, na capacidade para solvatar esse quelato depois.

Embora o mecanismo básico seja geralmente o mesmo, os vários esteres variam na sua capacidade extractiva de acordo com a sua basicidade e factores espaciais.

A extracção por solventes com este tipo de reagentes pode mostrar melhor poder separador entre elementos vizinhos do que a permuta iónica. PEPPARD, por exemplo, mostrou as vantagens do ácido di-2-etilhexilfosfórico na separação dos lantanoides [86] e na separação do berquélio de todos os outros elementos excepto o cério [85].

E. *Extracção de quelatos:* os metais são complexados por reagentes que satisfazem a neutralização da carga e frequentemente o número de coordenação, dando complexos que são muito mais solúveis em solventes orgânicos inertes do que na água.

Estes quelatos em geral não necessitam de solvatação posterior para serem extraídos, mas em alguns casos como com a TTA, por exemplo, acontece dando origem a coeficientes de extrac-

ção muito mais elevados. Consideraremos este fenómeno mais detalhadamente ao estudarmos o efeito sinérgico.

Não apresentamos aqui mais informações sobre os sistemas desta classe de extracção pois é sobre ela que o nosso estudo vai incidir.

F. *Extracção por reagentes fortemente básicos* (em que o átomo doador é em geral N). Estes reagentes usam-se quase sempre diluídos num diluente inerte e ligam-se tão fortemente aos protões que formam espécies ónio estáveis tais como o ião trialquilamónio

$$R_3 N_o + H^+ + A^- \rightleftarrows R_3 N H^+ \ldots . A_o^-$$

Embora muito se tenha publicado sobre o mecanismo de extracção dos metais por aminas, não há acordo completo a esse respeito. O ponto de vista mais geralmente aceite é que as aminas actuam como permutadores aniónicos de acordo com

$$M\ An^{(m-n)} + (n-m)\ R_3 N H \ldots . A_o \rightleftarrows$$
$$\rightleftarrows (R_3 N H)_{n-m} \ldots . M\ An_o + (n-m)\ A^-$$

para uma amina terciária e um ligando univalente. O número de ligandos *n* envolvidos corresponde, em geral, ao número de coordenação do metal e o número de moléculas do sal de alquilamónio à diferença entre aquele e a carga do catião metálico.

Estes solventes são muitas vezes chamados de permutadores aniónicos líquidos e parecem-se com as resinas permutadoras em muitas das suas propriedades.

Os sais de alquilamónio têm uma solubilidade limitada em alguns diluentes e pode aparecer uma terceira fase no sistema ácido-água-diluente.

A extracção por aminas a partir de meio clorídrico e de nítrico é muito frequente e tem sido exaustivamente estudada; a partir de meio sulfúrico só se dá num número restrito de casos, o que fornece um meio de extracção colectivo. Um exemplo é a extracção do sulfato de uranilo pela tri-isoctilamina (TIOA) de ácido sulfúrico formando $(i\ Oc_3 - NH)_4\ UO_2\ (SO_4)_2$.

As aminas quaternárias extraem por um mecanismo similar, mas são também eficientes em soluções alcalinas.

G. *Extracção de pares iónicos formados por catiões volumosos não solvatados e aniões volumosos não solvatados.*

Estes sistemas comportam-se como se fossem moléculas covalentes tais como as da classe A e neles é evidente a semelhança com a extracção pelas aminas, em particular pelas aminas quaternárias (classe F).

Exemplos: Extracção do césio pelo tetrafenilborato em nitrobenzeno, e dos metais alcalinos em poli-iodatos.

Para incluir-se nesta classe a extracção de aniões como a do fluoreto com o tetrafenilestibónio.

5. EXTRACÇÃO DE QUELATOS METÁLICOS

5.1 — Importância dos agentes quelantes na extracção por solventes

Os quelatos metálicos são compostos de coordenação em que o ligando é polidentado, isto é, tem mais de um átomo doador por molécula, formando com o ião metálico compostos essencialmente covalentes com um ou mais anéis de quelação e que, em geral, são muito estáveis.

O facto de dedicarmos particular atenção a esta classe de sistemas de extracção (o que acontece também com os trabalhos publicados nos últimos anos) resulta do facto dos agentes quelantes terem características particularmente favoráveis como reagentes para extracção de iões inorgânicos e constituirem por isso grande parte dos produtos actualmente utilizados para esse fim.

Como já referimos, para que uma dada espécie possa ser extraída por um dado solvente deve ser neutra, pouco hidratada e o tipo de ligações na molécula deve ser do mesmo tipo das ligações na molécula do solvente segundo a observação de que «like dissolves like» confirmada por teorias recentes como a teoria das soluções regulares de HILDEBRAND [46]. Ora os agentes quelantes utilizados neutralizam o ião metálico, ocupando a totalidade ou quase totalidade das posições de coordenação expulsam as moléculas de água da primeira esfera de coordenação e dão compostos essencialmente covalentes. Aproximam-se portanto das condições ideais.

5.2 — Formação e estabilidade dos quelatos metálicos

Embora saia fora do âmbito deste trabalho um estudo completo da formação e estabilidade dos quelatos metálicos vamos ràpidamente rever os principais factores que as afectam.

5.2.1 — Constantes de estabilidade

As principais características termodinâmicas dum complexo metálico em solução são as constantes dos equilíbrios de formação (ou de dissociação) do complexo a partir dos (ou nos) seus elementos componentes: átomo central (o ião metálico) e ligando ou ligandos.

A formação, em solução aquosa, dum complexo do tipo MRn não se dá com coordenação simultânea de todos os ligandos mas sim, como BJERRUM o sugeriu [8], por fases em que os ligandos vão substituindo parcial e gradualmente as moléculas de água das posições de coordenação no ião complexo hidratado. Para esses equilíbrios intermédios podem definir-se constantes de estabilidade parciais

$$M^{n+} + R^- \rightleftarrows MR^{(n-1)+}$$

$$k_1 = [MR^{(n-1)+}] / [M^{n+}] [R^-]$$

$$MA^{(n-1)+} + R^- \rightleftarrows MR_2^{(n-2)}$$

$$k_2 = [MR_2^{(n-2)+}] / [MR^{(n-1)+}] [R^-]$$

. . . . . .

$$MR^{+}_{(n-1)} + R^- \rightleftarrows MR_n$$

$$k_n = [MRn] / [MR^{+}_{(n-1)}] [R^-]$$

Podem também definir-se constantes de estabilidade globais que correspondem aos equilíbrios hipotéticos

$$M^{n+} + 2R^- \rightleftarrows M R_2^{(n-2)+}$$

$$\beta_2 = [MR_2^{(n-2)+}] / [M^{n+}] [R^-]^2$$

. . . . . .

$$M^{n+} + n R^- \rightleftarrows M R_n$$

$$\beta_n = [MR_n] / [M^{+n}] [R^-]^n$$

sendo evidentes as relações

$$\beta_1 = k_1 , \beta_2 = k_1 k_2 \ldots\ldots , \beta_n = k_1 k_2 \ldots kn$$

Estas constantes de equilíbrio estão relacionadas com as variações da energia livre de GIBBS nas reacções correspondentes pelas relações conhecidas

$$\Delta G_{total} = -RT \ln \beta_i \text{ e } \Delta G_{parcial} = -RT \ln k_i$$

Tanto no caso dos ligandos monodentados como no dos polidentados é possível, e mesmo frequente, que nem todas as moléculas de água sejam removidas ficando pois o complexo parcialmente hidratado.

Os factores que determinam a estabilidade dos complexos derivam da natureza do ião metálico e da dos ligandos. Consideremos estes dois factores separadamente.

5.2.2 — Influência da natureza do ião metálico

As características mais importantes dos iões metálicos que influenciam a estabilidade dos seus complexos são a sua carga, o raio e a estrutura electrónica. Com base nestas características têm sido propostas várias classificações para os metais sendo as mais conhecidas as devidas a AHRLAND, CHATT e DAVIES [2] e a de SCHWARZENBACH [99].

Segundo a primeira podem dividir-se os metais em 2 classes. À classe a) pertencem os elementos que formam complexos mais estáveis com os elementos mais leves de cada grupo de doadores do Quadro Periódico (N, O, F) e à classe b) pertencem os metais que formam complexos mais estáveis com qualquer dos elementos mais pesados desses grupos doadores. Como cada estado de oxidação dum metal pode ter características receptoras diferentes, pode pertencer segundo esta classificação a classes distintas assim, por exemplo, o ião Cu^+ pertence à classe b) e o ião Cu^{2+} à classe a).

Os elementos típicos da classe b) ocupam uma zona triangular no Quadro Periódico que tem por vértices o cobre, o rénio e o bismuto

Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As
Mo	Te	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb
W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi

Alguns elementos como o cobre, o ruténio, o cádmio, o ósmio, o tálio, etc., apresentam um carácter intermédio.

A classificação de SCHWARZENBACH baseia-se num critério mais geral: a configuração electrónica do ião do metal considerado. Distingue assim três grupos, em que as características principais são:

1.º *Grupo A*: Catiões que possuem a estrutura de um gás inerte: 1 s^2 ou n s^2 np^6.

Pertencem a esta classe os iões dos metais alcalino-terrosos e os iões Al^{3+}, Sc^{3+}, etc. A estabilidade dos complexos destes iões é principalmente determinada por atracções electrostáticas. Por exemplo, quanto maior for o momento dipolar permanente da molécula do ligando, maior será a estabilidade do complexo, assim os aquocomplexos são mais estáveis do que os aminocomplexos.

2.º *Grupo B*: Catiões com subníveis d completamente preenchidos: (n—1) d^{10}.

Fazem parte deste grupo iões como Cu^+, Ag^+, Au^+, Zn^+, Cd^{2+}, Hg^{2+}, Ga (III), In (III), Ti (III), etc. A estabilidade dos complexos destes iões é principalmente determinada por diferenças de electronegatividade entre os ligandos e o metal, sendo tanto mais estáveis quanto mais nobre for o metal e menos electronegativo para o átomo doador de ligando. Devido ao elevado poder deformante destes iões, os seus aminocomplexos são mais estáveis do que os aquocomplexos, pois o momento dipolar total da molécula de amoníaco é maior que a da molécula de água.

3.º *Grupo C*: Catiões com subníveis incompletamente preenchidos: (n—1) d^{1-9} e (n—2) f^{1-13}.

Estes catiões são os dos metais de transição e de transição interna para os quais se observam as propriedades dos dois grupos anteriores. O predomínio num dado ião das características de um ou outro grupo depende fundamentalmente da carga, raio iónico e potencial de ionização do ião em causa.

O próprio estabelecimento destas classes ou grupos evidencia a possibilidade de boas correlações entre valores das constantes de estabilidade dos diversos complexos que se possam formar dentro de cada tipo de iões e certas propriedades do elemento central, tais como raio iónico, potencial de ionização e electronegatividades, entre as mais frequentemente utilizadas(¹).

A comparação de valores para iões de grupos diferentes é, no entanto, difícil, pois o número de factores determinantes da estabilidade varia de caso para caso. Para fundamentar esta afirmação bastará relembrar que para os iões dos metais de transição as diferenças de energia de estabilização do campo de ligandos [6,82] e a possibilidade de ocorrência de ligações π ligando-metal ou metal-ligando [16] podem sobrepor-se a outros efeitos e invalidar as correlações que seriam de esperar na base de um comportamento «normal» desses iões [104].

5 2 3 — Influência da natureza do ligando

No caso de ligandos monoatómicos as características que influenciam a estabilidade dos complexos são as mesmas que apontámos para o ião central: carga, raio e estrutura electrónica. No caso de ligandos poliatómicos e, em particular, de ligandos polidentados, a estabilidade do complexo depende da natureza e basicidade dos átomos doadores, do número e geometria dos anéis de quelação (são mais estáveis os anéis com 4,5 ou 6 membros).

Os complexos com ligandos polidentados são, em geral, por razões energéticas e entrópicas, bastante mais estáveis do que os complexos correspondentes com ligandos monodentados podendo mesmo definir-se um efeito de quelação Δ por

$$\Delta = \log K - \log \beta_i ;$$

em que K representa a constante de estabilidade do complexo com o ligando polidentado e β_i a constante de estabilidade global para o mesmo número de posições coordenadas com os ligandos monodentados.

5.3 — Alguns agentes quelantes mais empregados na extracção por solventes (¹)

1. β - DICETONAS

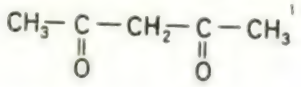
As β - Dicetonas são reagentes muito versáteis, a acetilacetona, por exemplo, forma complexos

(¹) Para uma lista detalhada dos agentes quelantes mais utilizados na extracção por solventes e das suas condições de utilização, com as respectivas referências, ver STARY [107].

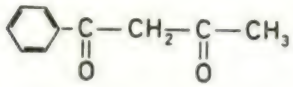
com mais de 50 metais. Estes complexos são, em geral, do Tipo M Rn embora com o U (VI) se possam formar complexos aditivos M Rn.HR o que também se passa com o Sr (II) com TTA.

As β - dicetonas mais correntemente utilizadas na extracção por solventes são:

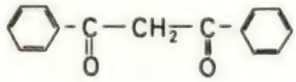
Acetilacetona (1,4 — pentadiona)



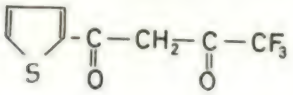
Benzoilacetona



Dibenzoilmetano (1,3 — difenil — 1,3 — propanodiona)



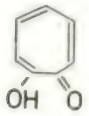
Tenoil trifuoracetona (TTA)



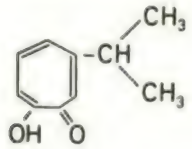
2. TROPOLONA E DERIVADOS

Estes agentes quelantes formam complexos do tipo M Rn e do tipo M Rn.H R.

Os mais importantes compostos deste tipo são, a Tropolona



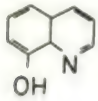
β - isopropiltropolona



3. 8 - HIDROXIQUINOLINA E DERIVADOS

Os compostos mais usados são:

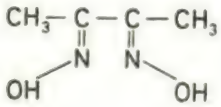
8 - Hidroxiquinolina (8 - quinolinol, «oxina»)



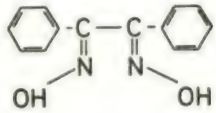
4. OXIMAS

Na forma nitrona têm um átomo de hidrogénio substituível por metal. Para se formar o anel de quelação a molécula de oxima deve conter um grupo que seja doador electrónico ou um grupo que contenha um átomo de hidrogénio também substituível por metal. Alguns dos compostos deste tipo mais usados são:

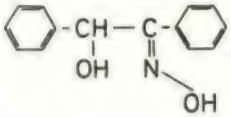
Dimetilglioxima



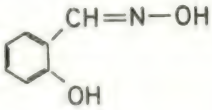
α - benzoildioxima



α - benzoinoxima (cupron)



Salicilaldoxima

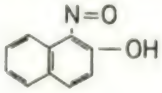


5. NITROSOFENOIS

Reagentes com o grupo ortonitrosofenil formam quelatos com muitos iões metálicos dos quais os complexos com Co, Fe e Pd são os de maior interesse analítico.

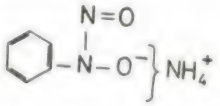
De entre os mais importantes citamos o

α - nitroso — β — naftol muito utilizado na determinação do cobalto.



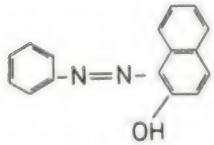
6. NITROSOARILHIDROXILAMINAS

O composto mais importante deste tipo é o sal de amómio da N-nitrosofenilhidroxilamina (cupferron),



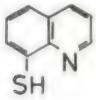
que se utiliza para cerca de 40 metais.

7. 1-(2-PIRIDILAZO)-2-NAFTOL E COMPOSTOS DERIVADOS



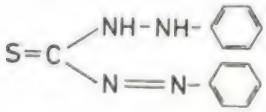
(PAN)

8. MERCAPTOQUINOLINA E DERIVADOS



(tiooxima)

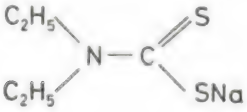
9. DIFENILTIOCARBAZONA E DERIVADOS



(ditizona)

10. DITIOCARBAMATOS

O mais usado é o dietilditiocarbamato de sódio (cupron)



5.4 — Tratamento teórico quantitativo

Desde que a lei de NERNST seja aplicável, deve ser possível estabelecer as equações que representam os equilíbrios de partição, mesmo nos sistemas muito complicados, e verificá-las experimentalmente. Se houver acordo entre as previsões teóricas e os dados experimentais isso confirma os equilíbrios químicos postulados na derivação da teoria, e a composição das espécies extraídas pode ser muitas vezes determinada desta forma. Se não houver acordo entre a teoria e a prática isso pode derivar de se terem postulado equilíbrios que na realidade não se dão, ou de se terem omitido outros que têm lugar. Pode ainda acontecer que a hipótese fundamental, isto é, a constância do coeficiente de partição para cada espécie extraída, não seja válida na gama de parâmetros experimentais utilizados.

Dado que existem várias classes de mecanismos de extracção e que mesmo dentro de cada classe podem aparecer os mais variados tipos de sistemas de extracção, é impossível apresentar um tratamento teórico matemático completo e geral, tanto mais que os dados de que dispomos e as incógnitas que queremos determinar podem variar muito.

Têm sido apresentados diversos tratamentos quantitativos com diferentes graus de elaboração, os quais foram aplicados a exemplos representativos de sistemas das várias classes de extracção. A primeira tentativa de tratamento geral foi apresentada em 1949 por IRVING E WILLIAMS [48] e aperfeiçoada pelos mesmos autores e por F. ROSSOTI em 1955 [51]. Neste trabalho os autores tentam fazer um tratamento geral da extracção por solventes de compostos inorgânicos combinando o conceito de equilíbrio gradual de BJERRUM [8] para os equilíbrios que governam as concentrações das diversas espécies na fase aquosa, com o tratamento original do equilíbrio de partição de NERNST [80] para as espécies que existem nas duas fases. Este tratamento não exclui a possibilidade de equilíbrios graduais entre as espécies existentes na fase orgânica mas é impossível inferir, a partir de medições do cociente de distribuição, se uma dada espécie identificada na fase orgânica proveio da fase aquosa ou se formou na fase orgânica por interacção de duas ou mais espécies existentes nessa fase, as quais estão em equilíbrio de partição com as espécies correspondentes na fase aquosa.

Vários outros tratamentos têm sido apresentados sendo de salientar os feitos por RYDBERG [94], MORRISON e FREISER [79], STÀRY [109] e SCHWEITZER [102].

Para fazermos o nosso estudo, que tem como fim as aplicações analíticas — escolha do agente

quelante, do solvente, e das condições experimentais (concentrações dos reagentes, pH, tempo de extracção, temperatura) para a extracção dum dado metal ou de um entre vários metais de um dado meio aquoso — seguiremos em linhas gerais o tratamento geral recentemente apresentado por G. K. SCHWEITZER [102]. Para cada caso particular torna-se necessário adoptar e desenvolver esse tratamento o que ultrapassa o âmbito deste trabalho e remetemos os interessados para a obra de STARY [109] em que este analisa alguns casos mais correntes.

Consideremos um solvente orgânico S, por exemplo, o benzeno, (por vezes pré-saturado com a solução aquosa do agente salino), contendo uma concentração conhecida dum agente quelante HR (por exemplo TTA) e um agente formador de adutos B (por exemplo piridina).

Consideremos também uma fase aquosa (por vezes pré-saturada com o solvente S) contendo o ião metálico M (por exemplo Cu^{2+}), um agente sequestrante X, introduzido em geral sob a forma de sal de sódio (por exemplo CN^-) e suponhamos que a força iónica é mantida constante com com um agente salino inerte em geral $NaClO_4$.

Assim antes da extracção temos para composição das duas fases:

fase orgânica: S, HR, B, (H_2O)
fase aquosa: H_2O, M, X, H, OH, ClO_4, Na, (S)

Quando as duas fases se põem em contacto e se estabelece o equilíbrio podem dar-se os seguintes processos:

1) partição de B e HR entre a fase orgânica e a fase aquosa

2) dissociação de HR na fase aquosa

3) interacção dos iões X, OH e R e das moléculas H_2O, HR, S e B com o catião metálico M com a formação de complexos de composição variável

4) partição entre a fase aquosa e a fase orgânica das espécies neutras formadas em 3).

Os resultados experimentais que, em geral, se pretendem obter são os valores do cociente de distribuição q em função de pH, das concentrações de HR, de X e de B; com estes dados podem construir-se os seguintes gráficos:

a) log q em função de pH com $[HR]_o$, [X] e $[B]_o$ constantes
b) log q em função de log $[HR]_o$ com pH, [X] e $[B]_o$ constantes
c) log q em função de log [X] com pH, $[HR]_o$, $[B]_o$ constantes
d) log q em função de log [B], com pH, $[HR]_o$ [X] constantes.

Curvas típicas deste tipo estão representadas na fig. 2.

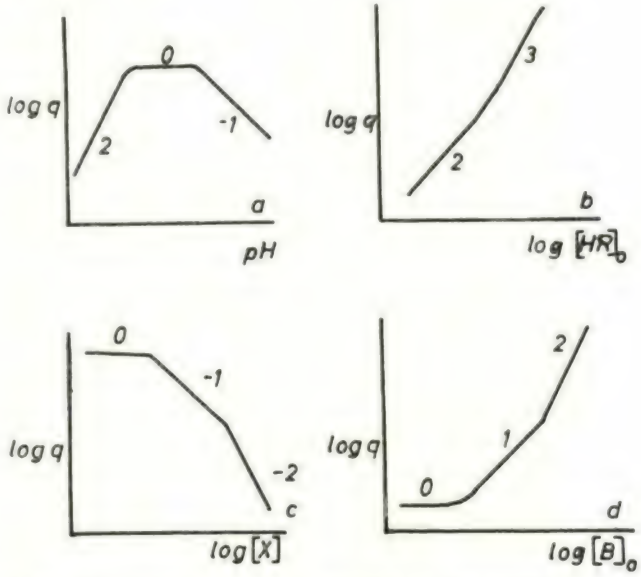


Fig. 2 — Curvas típicas da extracção por solventes

Nestes gráficos indicam-se os coeficientes angulares das porções de curva em que eles são constantes. Em geral essas porções de coeficiente angular constante indicam as condições em que uma dada espécie domina em cada fase.

O estudo de numerosos sistemas mostra que se pode adoptar uma expressão geral para as espécies que se vão distribuir entre as duas fases e para as espécies que permanecem em solução aquosa. Assim, seguindo ainda SCHWEITZER, consideraremos a existência na fase orgânica das espécies $MR_n(HR)_a B_b$ (em que n indica o número de oxidação do metal), e, na fase aquosa, das espécies $M R_r (OH)_h X_x$.

STARY [109] considera na fase orgânica complexos do tipo $M_m R_n (OH)_p (HR)_r S_s (H_2O)_z$; trata-se pois de um caso mais geral com com-

plexos polinucleares, omitindo-se o agente formador de adutos, o que aliás não diminui a generalidade da formulação pois o próprio solvente S pode actuar como tal. Para a fase aquosa STARY propõe também complexos do tipo anterior omitindo pois o agente sequestrante que inclui mais tarde como caso particular.

Um caso simples e relativamente frequente é aquele em que se forma apenas uma espécie neutra que, sob o ponto de vista prático, se considera completamente extractada; se admitirmos que em solução aquosa existe também apenas uma espécie, podemos escrever para o coeficiente de distribuição q,

$$q = \frac{\text{concentração total de metal na fase orgânica}}{\text{concentração total de metal na fase aquosa}}$$

a seguinte expressão:

$$q = \frac{[MR_n\,(HR)_a\,B_b]_o}{[MR_r\,(OH)_h\,X_x]} \qquad (5\text{-}1)$$

Considerando as seguintes relações de definição:

$$\frac{[M\,R_n\,(HR)_a\,B_b]}{[M]\,[R]^n\,[HR]^a\,[B]^b} = \beta_{nab} \text{ constante de formação do complexo } M\,R_n\,(HR)_a\,H_b \qquad (5\text{-}2)$$

$$\frac{[MR_r\,(OH)_h\,X_x]}{[M]\,[R]^r\,[OH]^h\,[X]^x} = \beta'_{rhx} \text{ constante de formação do complexo } M\,R_r\,(OH)_h\,X_x \qquad (5\text{-}3)$$

$$\frac{[H]\,[R]}{[HR]} = K_r \text{ constante de formação de HR} \qquad (5\text{-}4)$$

$$[H]\,[OH] = K_w \text{ produto iónico da água} \qquad (5\text{-}5)$$

$$\frac{[M\,R_n\,(HR)_a\,B_b]_o}{[M\,R_n\,(HR)_a\,B_b]} = p_{nab} \text{ coeficiente de partição de } MR_n\,(HR)_a\,B_b \qquad (5\text{-}6)$$

$$\frac{[HR]_o}{[HR]} = p_r \text{ coeficiente de partição de HR} \qquad (5\text{-}7)$$

$$\frac{[B]_o}{[B]} = p_b \text{ coeficiente de partição de B} \qquad (5\text{-}8)$$

e substituindo na expressão de q (5-1) vem

$$q = \frac{\beta_{nab}\,p_{nab}\,[HR]_o^{n-r+a}\,[B]_o^b}{K_r^{n-r}\,p_r^{n-r+a}\,p_b^b\,\beta'_{rhx}\,K_w^h\,[H]^{n-r-h}\,[X]^x}$$

Vemos agora mais claramente o significado das representações gráficas anteriormente indicadas. Assim, na representação de log q em função de pH com $[HR]_o$, $[B]_o$ e $[X]$ constantes o valor do coeficiente angular é n-r-h (fig. 1-a); na fig. 1-b o coeficiente angular é n-r+a; na fig. 1-c é -x e na fig. 1-d é b.

Estas relações permitem-nos fazer hipóteses sobre as espécies predominantes nas porções da curva de coeficiente angular constante.

Regiões da curva em que o coeficiente angular muda de valor indicam, em geral, a existência de mais do que uma espécie numa das fases. Torna-se necessário nesses casos uma representação mais complexa aparecendo então várias espécies no numerador ou/e no denominador, por exemplo:

$$q = \frac{\sum_o^a \sum_o^b [MR_n\,(HR)_a\,B_b]_o}{\sum_o^r \sum_o^h \sum_o^x [MR_r\,(OH)_h\,X_x]} \qquad (5\text{-}10)$$

Uma equação deste tipo pode muitas vezes decompor-se numa soma de vários termos do tipo (5-1) que podem transformar-se por substituição de valores em termos do tipo (5-9). Poderemos então realizar os cálculos que pretendemos.

(Continua)

O SEU PRÓXIMO RECTIFICADOR* PODE CUSTAR-LHE 25$00/kW

Os novos rectificadores IOR das séries 40 e 41 HF foram concebidos para os circuitos em que são decisivos o BAIXO CUSTO e GARANTIA DE PERFEITO FUNCIONAMENTO

CARACTERÍSTICAS MECÂNICAS :

- Caixa resistente à corrosão
- Terminal de olhal (40 HF) ou trança (41 HF)
- Grande resistência à vibração e choques

CARACTERÍSTICAS ELÉCTRICAS :

- Corrente máxima rectificada	40A
- Corrente pico (10 ms)	380A
- Tensões inversas de pico	50 a 1.000 V
- Corrente máxima inversa	7 mA
- Polaridade normal ou invertida	

* *Trifásico onda complete*

IOR
international rectifier

ELECTROTECNICOS REUNIDOS Lda.

Av. duque d'avila, 66-3° telef. 41161/5 LISBOA

DEMAG EQUIPA TODA A INDÚSTRIA

DEMAG

Aparelhos de elevação DEMAG

BASTA CARREGAR NO BOTÃO...

... A carga será fácilmente movimentada. O "Pequeno DEMAG", muito rápido, economiza mão de obra. Foi especialmente construído para movimentar pequenas cargas. Construção cuidada, ligeira e simultaneamente robusta.

Em todos os campos, seja na indústria, no artesanato ou no comércio, o diferencial "Pequeno DEMAG" encontra-se ao seu dispôr para lhe permitir economizar tempo e dinheiro. A sua amortização é rápida.

Peçam-nos documentação sobre o emprego do "Pequeno DEMAG".

O vosso sucesso será igualmente o nosso.

ROMAR
UMA ORGANIZAÇÃO AO SERVIÇO DA INDÚSTRIA

LISBOA Rua da Boa Vista, 81-C - 83-E Tel. PPC 672161/2/3/4/5

PORTO Rua Sá da Bandeira, 589 Tel. 25871

LOURENÇO MARQUES Av. Manuel de Arriaga, 55-1.º Tel. 4214

LUANDA Largo da República, 29 Tel. 4492

Resumos dos artigos publicados na Técnica n.º 357

Ano XLI — Abril 1966

Gouvêa Portela — C.D.U. 378.003.1.009

Ensino

Técnica No. 357 — XLI — 4. 1966 pág. 367-372.

O presente artigo discute a educação em geral e a Universidade em particular, como órgãos de um corpo sócio-económico.

Soares de Mello — C.D.U. 621.311.22

Centrais térmicas de pequena capacidade

Técnica No. 357 — XLI — 4. 1966, pág. 379-388.

O autor apresenta alguns dos problemas mais correntes que surgem na concepção destas instalações. Assim, após ter classificado as centrais térmicas em cinco tipos distintos, descreve brevemente as suas mais importantes instalações constituintes: geradores de vapor, circuito de água de alimentação, retorno de condensador e circuito de combustível. Como exemplo de dificuldades de projecto referem-se a escolha das caldeiras, desgasificação da água de alimentação e manuseamento do condensador.
Na introdução, justifica-se o interesse económico destas instalações em Portugal.
Na discussão que se seguiu à exposição, teve particular relevância a discordância manifestada contra uma das razões apresentadas para justificar a plataforma dos rendimentos das caldeiras tubos de fumo.

Rogério Martins — C.D.U. 62.313.2/.3.015/.016

As equações fundamentais das máquinas eléctricas

Técnica No. 357 — XLI — 4. 1966, pág. 373-378.

Recorrendo a duas equações fundamentais, deduzem-se as equações gerais da tensão e do momento das máquinas eléctricas, particularizando-as em seguida para as máquinas síncrona, assíncrona e de corrente contínua.

Ressurreição Neto — C.D.U. 550.837:624.15

Prospecção eléctrica dos terrenos de fundação. Possibilidades e limitações

Técnica No. 357 — XLI — 4. 1966 pág. 389-405.

Para satisfazer as contínuas exigências resultantes da crescente necessidade de transmitir ao solo esforços cada vez mais elevados, como consequência da progressiva grandiosidade das obras e empreendimentos de engenharia civil, torna-se indispensável utilizar os mais expeditos e evoluídos métodos de prospecção para que na resolução de quaisquer problemas de fundações possam ser escolhidas e adoptadas as soluções mais convenientes.
O presente trabalho foi escrito para engenheiros civis e constitui uma tentativa no sentido de se evidenciarem as possibilidades e limitações do método da resistividade eléctrica, tendo em vista a sua divulgação e utilização nos domínios da prospecção geotécnica.
Os princípios básicos do método, a sua mais conveniente utilização e alguns exemplos de aplicação prática constituem o principal conteúdo da presente publicação.

Synopsis of articles published in «Técnica» nº 357

XLI — April 1966

A. Soares de Melo — UDC 621.311.22

Small industrial steam raising stations

Técnica No. 357 — XLI — 4. 1966 pp 379 to 388.

The author presents some of the more general problems a professional comes up against during the design of this type of facility. Thus, after classifying the steam raising stations in five main groups, he describs briefly the most important component installations : boiler, feed water circuit, condensate return and fuel system. The design difficulties used as examples, refer to choice of boilers, water deacration and condensate handling.
In an introdution, the economic importance of these installations in Portugal is justified. In the discussion following this lecture objections were made to one of the reasons quoted to justify the «plateau» type of efficiency curve of the smok-tube boilers.

Gouvêa Portela — UDC 378.003.1.009

Education

Técnica No. 357 — XLI — 4. 1966 pp. 367 to 372.

The present article discusses education in general and university in particulary, as organs of a socio-economic body.

Ressurreição Neto — UDC 550.837 : 624.15

Resistivity surveying of foundation grounds

Técnica No. 357 — XL — 4. 1966 pp 389 to 405.

In order to satisfy the need to transmit ever larger forces to the soils due to the increasing magnitude of Civil Engineering structures, it is indispensable to resort to the most rapid and evolved exploration methods so as to make possible the study and adoption of the best solution for every foundation problem.
The present paper was written for civil engineers and is an attempt to stress the possibilities and limitations of resistivity survey methods, with a view to making then more widely knowu and to extending their application to geotechnical exploration.
The basic principles of resistivity methods, their most adequate utilization and some instances of practical application are the main item of the present paper.

Rogério Martins — UDC 62.313.2/.3.015/.016

Fundamental equations of electrical machines

Técnica No. 357 — XLI — 4. 1966, pp 373 to 378.

General equations of voltage and torque of electrical machines are deduced from two fundamental equations and the particular form they assume for synchronous, assynchronons and d.c. machines is given.

BIBLIOTECA
FICHEIRO

Classificadores responsáveis:

Coias e Silva, Francisco Deslandes, João Caraça, Pinto Ferreira

---

Recortar as indicações bibliográficas que formam uma ficha e estão encimadas por CDU (Classificação Decimal Universal).

Colar cada referência num pequeno rectângulo de cartolina de 75 × 125 mm.

Ordenar pelos índices decimais, *começando da esquerda para a direita,* independentemente do número de algarismos que o índice contiver, e respeitando a seguinte regra de arrumação dos sinais auxiliares:

+ / n.os simples : [ ] = (01/09) (1/9) (=) " "A/Z — .0 .00

Consultar, em casos duvidosos, a exemplificação inserida na «Técnica» n.º 218 e seguintes, ou recorrer à Biblioteca da A. E. I. S. T.

Notar que a inserção das fichas nesta publicação respeita a ordem correcta, no intuito de a esclarecer o mais possível.

A comodidade de possuir no próprio local de trabalho um arquivo ordenado e de fácil consulta sobre assuntos que se sabe onde existem, é uma das evidentes vantagens de um ficheiro classificado segundo a CDU.

Os assuntos de que estas fichas são referência ficam patentes à consulta a partir desta data.

ARTIGOS DE REVISTAS

C. D. U. 531.768

The development of Accelerometers — *R. C. Mehta.*
Electronics & Power, 9-965, vol. 11, pág. 304-307.

C. D. U. 537.313 : 621.3.04

Electric Circuits - past, present and future — *G. King*
Electronics & Power, 9-965 vol. 11, pág. 299-303.

Os circuitos eléctricos desenvolveram-se segundo duas linhas mestras: fornecimento de energia e comunicação. O autor infere ainda, a partir da taxa de expansão logarítmica do nosso conhecimento, o que pode suceder no futuro.

C. D. U. 535.371 : 539.15

Étude sur les phénoménes de fluorescence de très faible intensité lumineuse et observation des composantes de la structure hyperfine de quelques sais de mercure à l'aide do spectrographe à trois prismes d'Iéna— *J. Gatzke, K. Hoffhann* e *J. Tilch.*
Revue d'Iéna, 4-965, pág. 216-219

Neste artigo estuda-se a fluorescência de ressonância do K, a fluorescência sensibilizada duma mistura de vapores Hg-Na e a fluorescência do He e compara-se a imagem dos componentes da estrutura hiper-fina de alguns raios Hg da lampada espectral HQESO e duma lampada Hg-Houtermans. Nestas medidas utilizou-se o espectrografo de três prismas de VEB Carl Zeiss JENA, que com as suas câmaras fotográficas de 12 e 27 cm, apresenta uma intensidade luminosa relativamente grande ao lado dum bom poder de resolução que o permite utilizar em estudos de fluorescência

C. D. U. 537.534.74

Saturation backscattering of beta particles in complex targets — *M. Larangeira, F. Barreira* e *A. Brito de Carvalho.*
Rev. Faculdade de Ciencias — Adenda, 1963-965, 2.ª Série, B-Ciencia Fisico-Químicas
Separata de Rev. Pat. Quim. 5 (1963), 113-120.

Estuda-se o efeito da rectrodifusão de particulas β em condições de saturação, utilizando fontes de ^{32}P e $^{90}Sr + ^{90}\gamma$ e alvos constituídos por elementos, ligas metálicas, sais e respectivas soluções aquosas, H_2O e D_2O a 99,8%. Verificou-se que existe uma correlação entre a intensidade do feixe rectodifundido e o número atómico equivalente proposto por Saldick e teoricamente confirmado por um de nós. A água natural e a pesada rectrodifundem anàlogamente deferindo no entanto e lijeiramente do comportamento geral de elementos, ligas e sais. Como consequência propomos uma correcção para o valor, de $\bar{Z}$ da água, a qual é, igualmente, aplicável às soluções aquosas.

SOCIEDADE DE CONSTRUÇÕES AMADEU GAUDÊNCIO LIMITADA

Escritório e Oficinas
R. Dr. Alexandre Braga, 4-A
LISBOA

ARQUITECTURA E ENGENHARIA

R. DR. ALEXANDRE BRAGA, 4-A

TELEFONES:
P.P.C.A. 43191 - 43192 - 43193

END. TELEGRÁFICO:
«CONSTRUÇÃO»

•

CONSTRUÇÕES CIVIS

•

BETÃO ARMADO
E PRE-ESFORÇADO

•

CARPINTARIA
MECÂNICA

•

TRABALHOS
DE PINTURA
E ESTUQUES

•

DEPÓSITO DE MATERIAIS:
ESTRADA DE MOSCAVIDE, 17-19
Telefone 38 90 72
LISBOA

Apresentamos a primeira rotring 0,1

conforme
NP 62 e DIN 15
em canetas
de ponta tubular
para tinta da china

O que era impossivel até agora — nós conseguimo-lo!
Com a nova ponteira rotring 0,1 mm, oferecemos-lhe o traço mais fino que se consegue em canetas para tinta da china.

Assim, V. pode obter agora no sistema de desenho Variant e Rapidograph todas as larguras de traço da norma DIN 15 bem como a grande maioria das larguras da norma NP 62.
Tal como com as ponteiras de 0,2 a 1,2 mm, desenhe agora também de maneira limpa, leve e rápida com a largura precisa de 0,1 mm

rotring
RAPIDOGRAPH
CANETAS DE TINTA DA CHINA

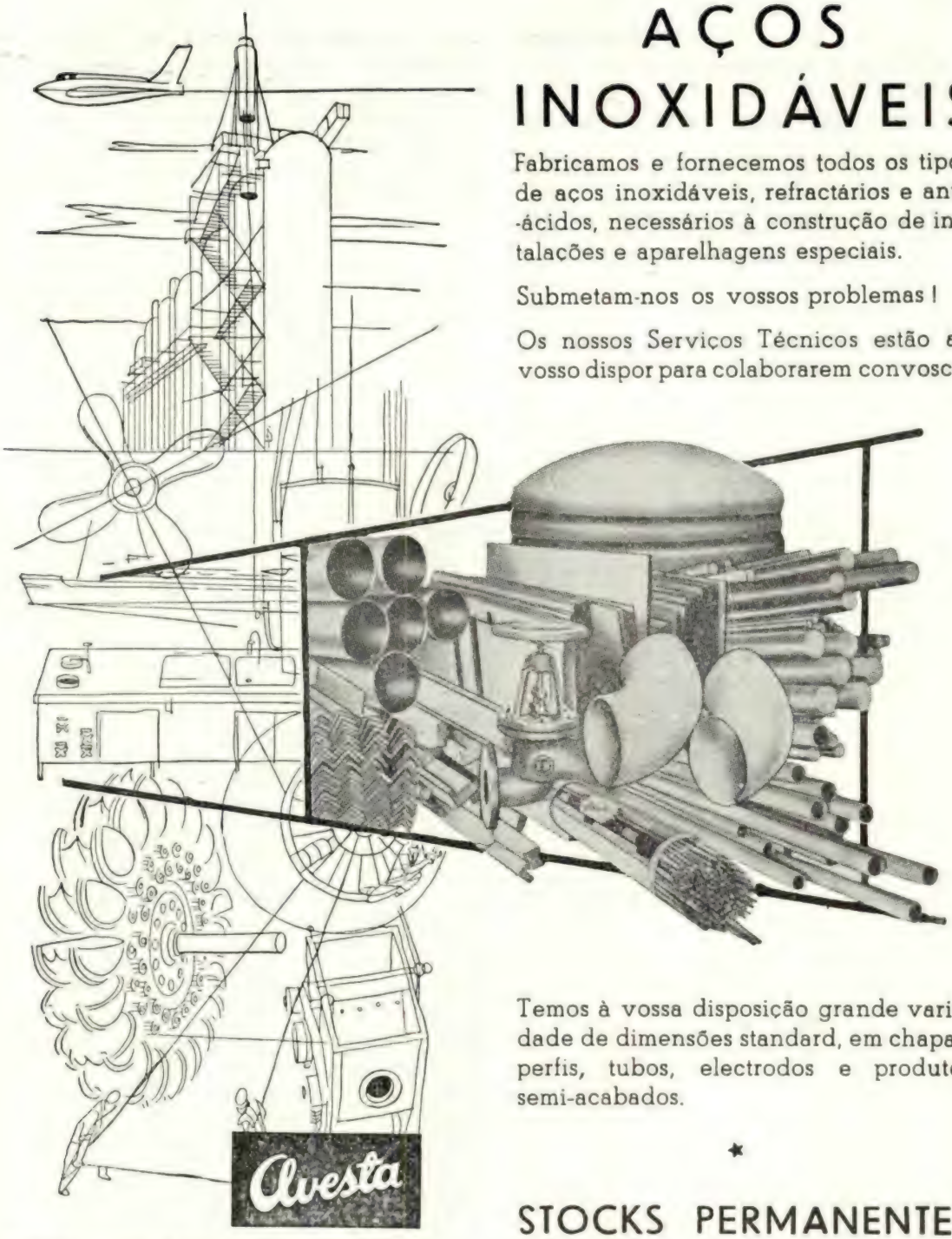
à venda no comércio da especialidade
Representante — ARTUR WESTHEIMER, LDA. - LISBOA

AÇOS INOXIDÁVEIS

Fabricamos e fornecemos todos os tipos de aços inoxidáveis, refractários e anti-ácidos, necessários à construção de instalações e aparelhagens especiais.

Submetam-nos os vossos problemas!

Os nossos Serviços Técnicos estão ao vosso dispor para colaborarem convosco.



Temos à vossa disposição grande variedade de dimensões standard, em chapas, perfis, tubos, electrodos e produtos semi-acabados.

★

STOCKS PERMANENTES

AVESTA JERNVERKS AKTIEBOLAG
AVESTA — SUÉCIA

Representantes Exclusivos para Portugal e Ultramar:

A. JOHNSON & Co (PORTUGAL), L.DA

SEDE EM LISBOA:
Praça José Fontana, 11-1.º
Telef. 537015-537016-537017-537018

FILIAL NO PORTO:
R. Dr. António Granjo, 160/168
Telef. 5 4666

C. D. U. 539.413

Flexion dissymétrique des poutres non homogènes — *A. Zaslavsky.*

Acier-Stahl-Steel, 1-966, vol. 31 ano, n.º 1, pág. 33-41.

Faz-se a análise das tensões normais e tangenciais numa secção não homogénea duma viga solicitada à flexão. O método clássico da secção equivalente não é aplicável no caso de flexão assimétrica. Pelo contrário, o método dos eixos conjugados que faz apelo ao círculo de Mohr-Land para a determinação dos momentos de inércia, pode ser estendido ás secções não homogéneas. São sucessivamente examinadas a secção rectangular, em T duplo e a secção em L. Num último parágrafo, é exposto o método «Folded Plate», versão modificada do utilizado para o estudo dos caixões prismáticos de folha-de-ferro dobrada. Exemplo numérico.

C. D. U. 539.413 + 539.411

A pratical determination method for bending moments in straight bars under combined bending and compression — *J. Szidarovsky.*

Acta Technica, 3-965, fasc. 34, pág. 277-296.

Para a determinação do momento produzido numa viga submetida a flexão e compressão simultâneas, dispõe-se dum método prático que dá o momento para uma viga não comprimida, multiplicando-se o resultado obtido por um factor de multiplicação. A validade deste método não tinha sido verificada senão para uma secção constante. O trabalho presente demonstra-a igualmente para um caso geral e propõe, para determinar o factor de mulitiplicação, um método de cálculo garantindo resultados bastante mais precisos.

C. D. U. 541.132 : 541.45

Liaison hydrogène et equilibre acide-base — *Pierre Huyskns.*

Industrié Chimique, 8-965, T. 30, 8, 801-812.

O processo de ionização dos ácidos e bases num solvente comporta a formação de ligações de hidrogénio destes corpos com o solvente e o salto subsequente do protão num 2º mínimo da sua curva de potencial, o que fornece um par iónico.

Esta passagem dum mínimo a outro é governada pela constante de equilíbrio Ks. Está ligada ao pKa AH do dador de protões e ao pKa AH^+ do ácido conjugado do receptor pela relação aproximada.

$$\log Ks = pKa\ BH^+ - pKa\ AH + s'$$

Nas soluções aquosas a dissociação dos componentes do par iónico pode fazer-se graças à saltos análogos de protões nas ligações de hidrogénio circundantes. Este fenómeno explica a ionização mais importante das soluções aquosas de ácidos e bases em presença doutros solventes.

Um corpo comportar-se-á como um ácido em presença dum solvente se pode formar com ele ligações de hidrogénio onde o protão é capaz de migrar para um 2º mínimo mais afastado. Comportar-se-á como uma base em presença dum solvente se pode formar com ele ligações de hidrogénio onde o protão é susceptível de migrar para um 2º mínimo de potencial mais aproximado.

C. D. U. 543.53

Elemental analyses by neutron activaction — *Henry H. Kramer - Harold W. Nass.*

Cronache di chimica, 12-965, n.º 10, pág. 11-18.

Os efeitos de «traços» de elementos em muitos sistemas físicos, químicos e biológicos têm sido assunto de numerosas investigações científicas, à medida que as técnicas analíticas se desenvolveram. Uma das técnicas cada vez mais usadas é análise por activação com neutrões. A finalidade deste artigo é descrever esta técnica e mostrar a sua grande aplicação em vários campos de interesse tecnológico. O método é usado para determinar concentracções dum elemento numa amostra medindo a radioactividade induzida em isotopos específicos de elementos por bombardeamento com neutrões. Aplica-se a cerca de 70 elementos e a sua sensibilidade por ir até 10^{-13} gr. Apresentam-se alguns casos concretos de aplicação.

C. D. U. 575.81

Mesures avec le spectrocolorimétre photo-electrique spekol — *R. Eifler* e *J. Redeker.*

Revue d'Iéna, 4-5-965, pág. 213-215.

Os métodos de determinações fotométrica e colorimétrica tem um lugar muito importante em todos os laboratórios bioquímicos devido à sua grande sensibilidade. O SPEKOL, nova realização de VEB Carl Zeiss JENA obedece a esta condição fundamental ao mesmo tempo aliada a uma despesa fraca. Os ensaios feitos em diversos campos e indícados no artigo permitem concluir das vantagens do novo aparelho que vem completar uma lacuna até aqui aberta nos laboratórios das indústrias metalúrgica, química e farmaceutica.

C. D. U. 546.212.02 : 545.828

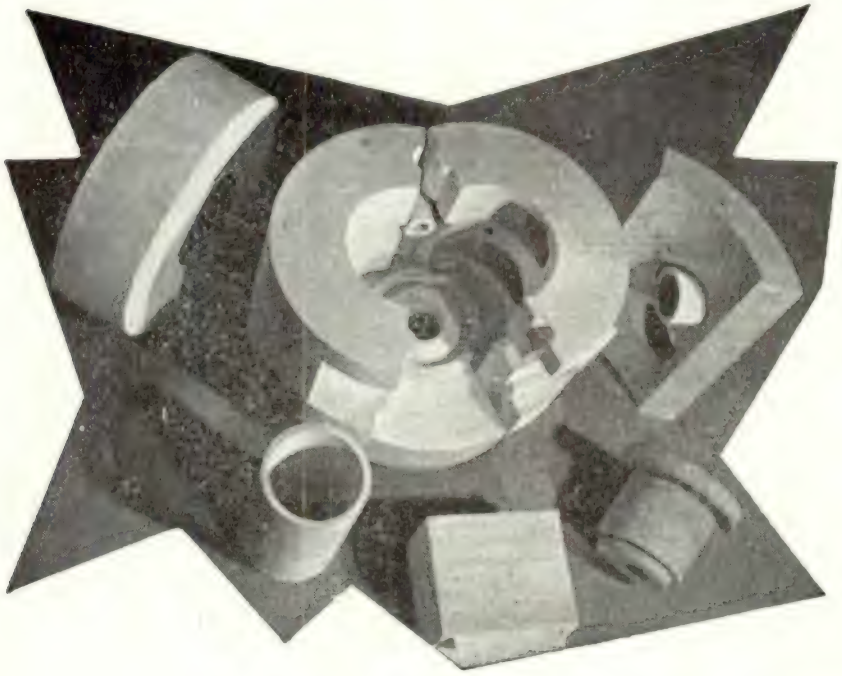
Analyse des isotopes de l'eau par l'analyse spectrale d'emission — *H. Dunken, W. Mikkeleit* e *G. Haucke.*

Revue d'Iéna, n.º 4, 1965, pág. 204-209.

Na análise de isotopos estáveis, campo até agora reservado à espectrocospia de massa, podem-se empregar em certos casos espectrógrafos de tipo especial que tornam de qualquer modo o processo bastante menos oneroso. É o caso presente em que na análise dos isotopos estáveis da água se utilizarão os espectrógrafos Q 24, o PG-S 2 e um espectrógrafo de três prismas.

a técnica moderna emprega

BETÕES REFRACTÁRIOS



à base dos cimentos

FONDU LAFARGE

e

SECAR 250

porque são

práticos
eficientes
económicos

REFRACTÁRIOS ATÉ 1800° C

REFRACTÁRIOS ISOLANTES ATÉ 1700° C

Os nossos serviços técnicos, especializados, estão à vossa inteira disposição para estudar, sem qualquer encargo da vossa parte, a adaptação dos BETÕES REFRACTÁRIOS a todos os vossos problemas

AGUIAR & MELLO, L.DA

P. do Município, 13-1.º — LISBOA — Tel. 32 11 51/2

C. D. U. 546.36.02 : 545 : 551.578.1

O fosfomolibdato de amónio como permutador em determinações de césio radioactivo nas águas da chuva — *A. R. Fonseca, M. H. Matos, M. M. Godinho.*

Rev. Fac. Ciências, 1963-65, 2.ª série, B-Ciências Físico-Químicas, Separata da Rev. Port. Química, *6*, (1964), 17/21.

As propriedades de permuta catiónica do fosfomolibdato de amónio para os catiões alcalinos foram utilizados na determinação do teor de ^{137}Cs na água de chuva colhida no L. F. E. N. Apresenta-se uma descrição do método utilizado e seus fundamentos.

C. D. U. 546.36.02 : 545.1

Determinação de pequenas concentrações de césio-137 por coprecipitação com fosfotungstato de amónio — *César A. N. Viana.*

Rev. Fac. Ciências — Adenda, 1963-65, 2.ª série, B-Ciência Físico-Químicas, Separata da Rev. Port. Química, *5* (1963), 153/154.

C. D. U. 620.108 : 541.126 : 662.763

Méthode nouvelle de détermination des limites d'inflammabilité de melanges gazeux de clore et d'hydrogéne — *J. Van Diest et R. de Greef.*

Industrie Chimique Belge (Science), 17-965, T. 30, n.º 11, pág. 1195-1203.

O aumento de pressão devido à explosão de certas misturas gasosas é uma função linear das concentrações dum ou doutro dos gases reagentes. Utilizando esta propriedade, nós determinámos os limites de inflamabilidade à pressão atmosférica e a temperaturas entre -60 e $+110$ °C de misturas de hidrogénio, eloro e outros gases.

C. D. U. 620.193.001.1

Theorie énergétique de la corrosion des matériaux — *D. Moraru.*

Industrie Chimique Belge, 5-1964, vol. 29, n.º 5, pág. 471-470.

Neste trabalho o autor expõe uma teoria energética original na qual utilizando a noção de energia de activação do meio corrosivo, o desencadeamento destes fenómenos por esta energia, deve ser capaz de vencer a barreira de potencial do meio corroído, conforme a relação geral Ea $\geqslant$ En. Os fenómenos de desabsorpção analisados sob o ponto de vista energético explicam a actividade favorável dos inibidores, o efeito de repulsa da dupla camada eléctrica e os fenómenos de ionização.

C. D. U. 620.9

Energy Storage - an assessment — *K. Willis.*

Electronics & Power, 9 965, vol. 11, pág. 310-313.

C. D. U. 621.187.21

Empleo del hidrato de hidracina en las calderas de vapor — *Dr. Kallfass.*

ION, 6-965, vol. 25, n.º 287, pág. 314-315.

Com o aumento das pressões de trabalho das caldeiras, impuseram-se nos últimos decénios, crescentes exigências no que diz respeito à qualidade da água de alimentação das caldeiras.

O hidrato de hidracina é um dos produtos utilizados que permite obter a máxima protecção das caldeiras e de todo o circuito água-vapor.

C. D. U. 621.3.078 : 697

Electrical automatic controls for space heating — *C. Champion / W. Symonds.*

Electronics & Power, 4-965, vol. 11, pág. 141-143.

Descreve-se uma larga gama de equipamento de controle para aquecimento e para condicionamento de ar.

C. D. U. 621.311.25

Nuclear energy for Power generation — *D. W. Fry.*

Electronics & Power, 4-965, vol. 11, pág. 124-129).

Foi adoptado em Inglaterra para o período de 1970-75 um programa de produção de energia de capacidade 5000 MW a partir de centrais nucleares.

Descreve-se a evoluçao das centrais nucleares e dá-se um panorama sobre as tendências futuras.

C. D. U. 621.313.333

Recherche d'un moteur à induction à vitesse variable — *F. C. Williams / J. F. Eastham.*

Endeavour, 9-965, vol. 24, n.º 93, pág. 149-154.

Descrevem-se os métodos utilizados para fabricar um motor de indução de velocidade variável, assim como os motores, os quais alguns eram rentáveis, que resultaram desse trabalho.

C. D. U. 621.316 : 621.398

Remote control of electricity supplies to the domestic consumer — *C. S. Buckingham.*

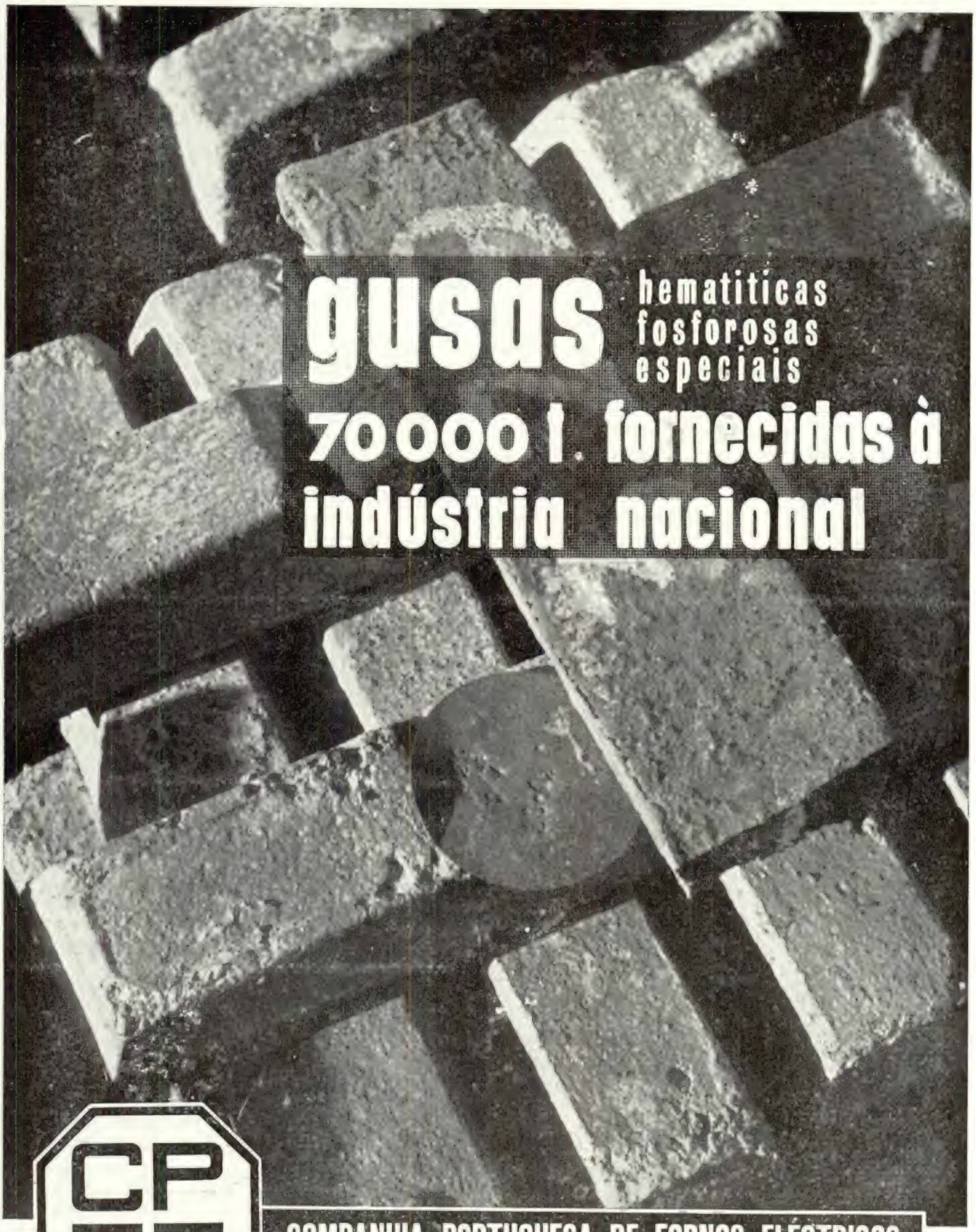
Electronics & Power, 3-965, vol. 11, pág. 98-100

C. D. U. 621.316.7 - 523.8 : 621.316.9

Elimination des interférences dues aux parasites dans les systémes de commande électroniques industriels — *Kaiser, Walter.*

Revue Siemens, 1965. vol. 23, n.º 7, pág. 238-243.

Expõem-se os problemas de protecção contra as interferências na técnica dos circuitos de comando. Descrevem se as medidas de princípio que permitem aumentar a segurança contra os parasitas quando da concepção dum sistema, bem como as medidas que podem ser feitas independentemente dos meios contra-parasita. Depois, insiste-se na atenuação de tensões



CP
FE

COMPANHIA PORTUGUESA DE FORNOS ELÉCTRICOS

Capital 60 MIL CONTOS S A R L

Largo de S. Carlos, 4 Lisboa · 2

parasitas com o auxílio de filtros. Finalmente expõem-se as vantagens e os inconvenientes duma ligação à terra, com base em diferentes exemplos.

C. D. U. 621.316.925 [621.314.6]

Relais de protection statiques à transistors e dispositifs électroniques de protection — *A. Kolar.*

Bulletin Oerlikon, 5-965, n.º 362, pág. 1-14.

Depois de fazer referência à evolução dos relés de protecção estáticos apresentam-se as vantagens destes, como transistores.

Citam-se os princípios de construção, os orgãos de conversão, medida, saída e alimentação. Finalmente apresentam-se alguns dispositivos electrónicos de protecção completos, em construções modulares: projectados e executados.

C. D. U. 621.317.38

Variable-demand Metering — *J. Thomson.*

Electronics & Power, 9-965, vol. 11, pág. 308-313.

C. D. U. 621.317.39 : 621.165.004.5

Appareils de mesure de dilatations et de vibrations pour la surveilance des turbines — *Hahn, Gerhard* e *Knapp, Otto.*

Revue Siemens, 1965, vol 23, n.º 3, pág. 97-103.

O sistema de vigilância das turbinas permite a medida das grandezas seguintes: dilatação relativa, posição da árvore, dilatação absoluta, vibrações absolutas do corpo e vibrações absolutas da árvore. As dilatações são determinadas pelo método indutivo. Uma montagem particular da ponte de medida torna inútil um amplificador, de maneira que os valores medidos são sempre acessíveis. É possível controlar e, em caso de falha, ajustar a instalação de medida de dilatação à paragem. As vibrações são medidas por meio de receptores sísmicos, insensíveis à posição e funcionando perfeitamente a todas as velocidades superiores a 1000 r.p.m.

Os blocos modulares electrónicos apresentam-se sob a forma de gavetas, alojadas num armário central de medida.

C. D. U. 621.317.761

Counter acessory instruments — *K. A. Woodall.*

Marconi Instrumentation, 4-965, vol. 1, n.º 10, pág. 9-16.

C. D. U. 621.318.2/3

Permanent magnets versus electromagnets — *D. A. Bell.*

Electronics & Power, 9-965, vol. 11, pág. 314-315.

Na prática só nas máquinas pequenas se empregam magnetes permanentes. O autor, analisando o problema «magnetes permanentes ou electromagnetes», indica que o termo «pequeno» não é necessàriamente sinónimo de «baixa potência».

C. D. U. 621.395.64

Le relais ESK — Un composant électrotechnique aux multiples possibilités d'application — *Raubach, Rudolf* e *Suchanck, Karl.*

Revue Siemens, 1965, vol, 23, n.º 4, pág. 130-133,

Os «relais» ESK são utilizados como «relais» de função e «relais» de comando. São reunidos em réguas de 5 «relais», dos quais mais de 2,5 milhões foram fabricados até hoje. O artigo descreve os tipos de «relais» ESK mais utilizados e dá exemplos de aplicação.

C. D. U. 621.395.663.6

Posto téléphonique à prépaiement pour trafic urbain et interurbain — *Rjosk, Hans* e *Zimmermann, Georg.*

Revue Siemens, 1965, vol. 23, n.º 7, pág. 242-243.

O novo posto telefónico para tráfico urbano e interurbano foi posto em serviço no mês de Agosto de 1964 pela Administração dos CTT alemã.

Depois de um resumo histórico sobre as cabines telefónicas públicas, trata-se do princípio de funcionamento, da estrutura, de sistema de controle das moedas e da manobra do novo posto.

C. D. U. 631.396.622.6 : 535.853.225

Les détecteurs de germanium e compensé par entrainement d'ions lithium: aplications et performances en spectrométrie — *R. Delporte.*

Industrie Chimique Belge (Science), 11-1965, T. 30, n.º 11, pág. 1173-1186.

Desde há muito tempo que o cristal de iodeto de sódio activado com tálio é usado universalmente na espectrometria γ.

Actualmente graças ao desenvolvimento havido no domínio dos semi-condutores, os diodos Ge (Li) oferecem prespectivas extraordinárias: apesar de certas exigências técnicas tais como a conservação permanente da temperatura para baixos valores de temperatura e um vazio elevado, estes detectores apresentam em relação ao dos de cristal cintilante Na I (Tl) vantagens consideráveis do ponto de vista de resolução e tempo de resposta.

O artigo passa em revista a literatura recente sobre o assunto, focando especialmente as possibilidades de aplicação e as limitações no domínio da espectrometria γ e da análise por activação.

C. D. U. 621.396.946 : 621.397 : 778.82

The ranger project — *B. P. Miller.*

Electronics & Power, 9-965, 11, pág. 294-298

A missão do projecto Ranger era obter fotografias de grande resolução da superfície da lua. Os Rangers VII, VIII e IX tiraram mais de 1600 fotografias, graças a um novo sistema de TV cuja definição é pelo menos 1000 vezes melhor que a obtida a partir de telescópios terrestres.

sulfato de sódio
ANIDRO

★

na fabricação da pasta de papel kraft;

★

nas operações de tingimento de fibras celulósicas e proteicas, na indústria têxtil;

★

como fundente, introduzindo o óxido alcalino de sódio no vidro;

★

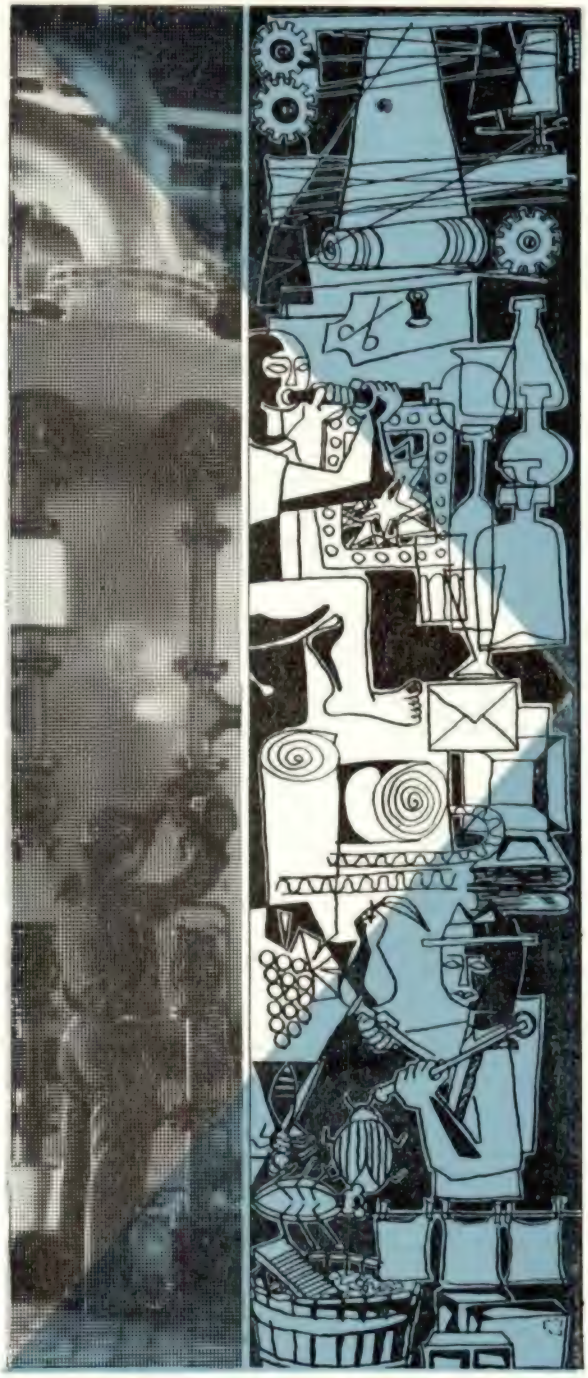
como adjuvante do dodecilbenzeno-sulfonato de sódio, para a preparação de detergentes;

★

na formulação, como elemento de carga, nas indústrias dos insecticidas, fungicidas e herbicidas;

★

na fabricação do sulfato de sódio cristalizado (sal de Glauber) e do silicato de sódio.



FABRICAMOS
produtos de qualidade, obedecendo a especificações bem definidas

UTILIZAMOS
meios de entrega eficientes; embalagens apropriadas, satisfazendo ensaios de controle

OFERECEMOS
assistência técnica para a realização mais conveniente da entrega, armazenagem e utilização dos produtos

COMPANHIA UNIÃO FABRIL • DIVISÃO DE PRODUTOS PARA A INDÚSTRIA

C. D. U. 621.396.96

Radar—present position and future trends—*E. Glazier*

Electronics & Power, 6-965, 11, pág. 191-194.

C. D. U. 624.041.2 : 530.17

Modèles électriques analogues pour le calcul des ossatures — *M. Rozsa.*

Acta Técnica, 3-966, vol. 53, fasc. 3-4, pág. 327-342.

Conhecem-se dois modelos eléctricos de estruturas hiperestáticas formadas por troços rectos. No primeiro sistema os momentos flectores correspondem a tensões eléctricas, os ângulos de rotação e os alongamentos a intensidades de corrente e finalmente a rigidez dos troços a resistência óhmicas. No segundo sistema os momentos flectores correspondem a intensidades os ângulos e os deslocamentos a tensões e a rigidez dos troços a actividades eléctricas.

C. D. U. 624.91.012.47

Projecto de «cascas» prêesforçadas, prêfabricadas. do tipo parabolóide hiperbólico (em romeno) — *I. Mihailesco.*

Revista das Construções e dos Materiais de Construção, 11-965 vol. 17, n.° 11, pág. 560-564

A casca prêesforçada pêfabricada do tipo parabolóide hiperbólico é um elemento que constitui a solução económica e racional de cobertura para as grandes superfícies industriais, os hangares, as garagens com vãos da ordem dos 12 a 24 m.

Apresentam-se primeiramente as vantagens do elemento, e descrevem-se as suas formas geométricas. Depois de se dar o desenvolvimento do cálculo, mostre-se na parte final que o aspecto económico deste tipo de elemento prêfabricado assenta também na facilidade de confecção, visto que necessitam apenas uma execução simples e uma montagem rápida.

C. D. U. 627.82

Problèmes de stabilité relatifs aux barrages à contreforts et plus particulièrement aux barrages à voûtes multiples — *P. Patin et G. Degeorges.*

La Houille Blanche 12-965, vol. 2 ano, n.° 8, pág. 751-759

Estudo dos diversos modos de ruptura por instabilidade das barragens de contrafortes: abatimento do conjunto da obra e flambagem dos contrafortes; cálculo dos coeficientes de segurança correspondentes.

O primeiro modo de ruptura é estudado primeiramente sobre uma obra com dois arcos e dois contrafortes, e depois sobre uma obra comportando um número qualquer de arcos. O segundo modo é estudado a seguir, sendo a deformação do contraforte considerada como a sobreposição duma flexão e duma torsão. Aplicação numérica. Exame breve do caso das barragens de contrafortes com «ecran» de estancidade não constituido por arcos.

C. D. U. 66.012 : 658.5

Optimacion de procesos quimicos en la planta industrial — Método de operaciones evolutivas — *R. M. O'Callaghan Muñoz.*

ION, 6 965, vol. 25, n.° 287, pág. 295/309.

A planificação, melhoria ou modificação duma instalação química passa sempre pela experimentação, pois há um momento em que os conhecimentos teóricos, deixam de se aplicar e estamos fora da realidade palpável. Recorre-se antes à experimentação e aqui há técnicas muito apuradas que podem ser fácilmente aplicadas. Uma destas é o método das operações evolutivas — EVOP — que aqui se descreve aplicando-o aos casos em que há dois, três ou mais factores a considerar.

Finalmente analisa-se a aplicação industrial do EVOP em diversas instalações não só em Espanha como noutros países.

C. D. U. 66 (46) «1964»

Avance de la industria quimica española en 1964 — *M. Cabeza.*

Ion, 6-965, vol. 25, n.° 287, pág. 310-313.

Este artigo faz referência ao progresso da indústria química espanhola em 1964, fazendo referência especial aos campos de produção de ácidos e gases de fertilizantes,de produtos petrolíferos, de plásticos e artigos de borracha referindo ainda a influência do sector químico no comércio exterior de Espanha.

C. D. U. 661.56 : 66.047.82

L'absorption dans une installation moderne d'acide nitrique — *E. Martin.*

Industrie Chimique Belge, 2-965, 30-2, pág. 136-144.

Há já muito tempo que se estuda a produção do ácido nítrico por absorção do gás nitroso. Todavia, só há pouco tempo que em realizações industriais se aplicaram os resultados teóricos. A análise dos numerosos e subtis fenómenos que intervêm na absorção de gases explica este atraso. Estes fenómenos serão estudados por M. Chassignolle que os trata matemàticamente e que consegue ultrapassar algumas das dificuldades levantadas.

C. D. U. 669.245

Étude des systémes nickel-carbone-carbure — *M. Escoubés.*

Révue du Nickel, 965, n.° 4, pág. 103-109.

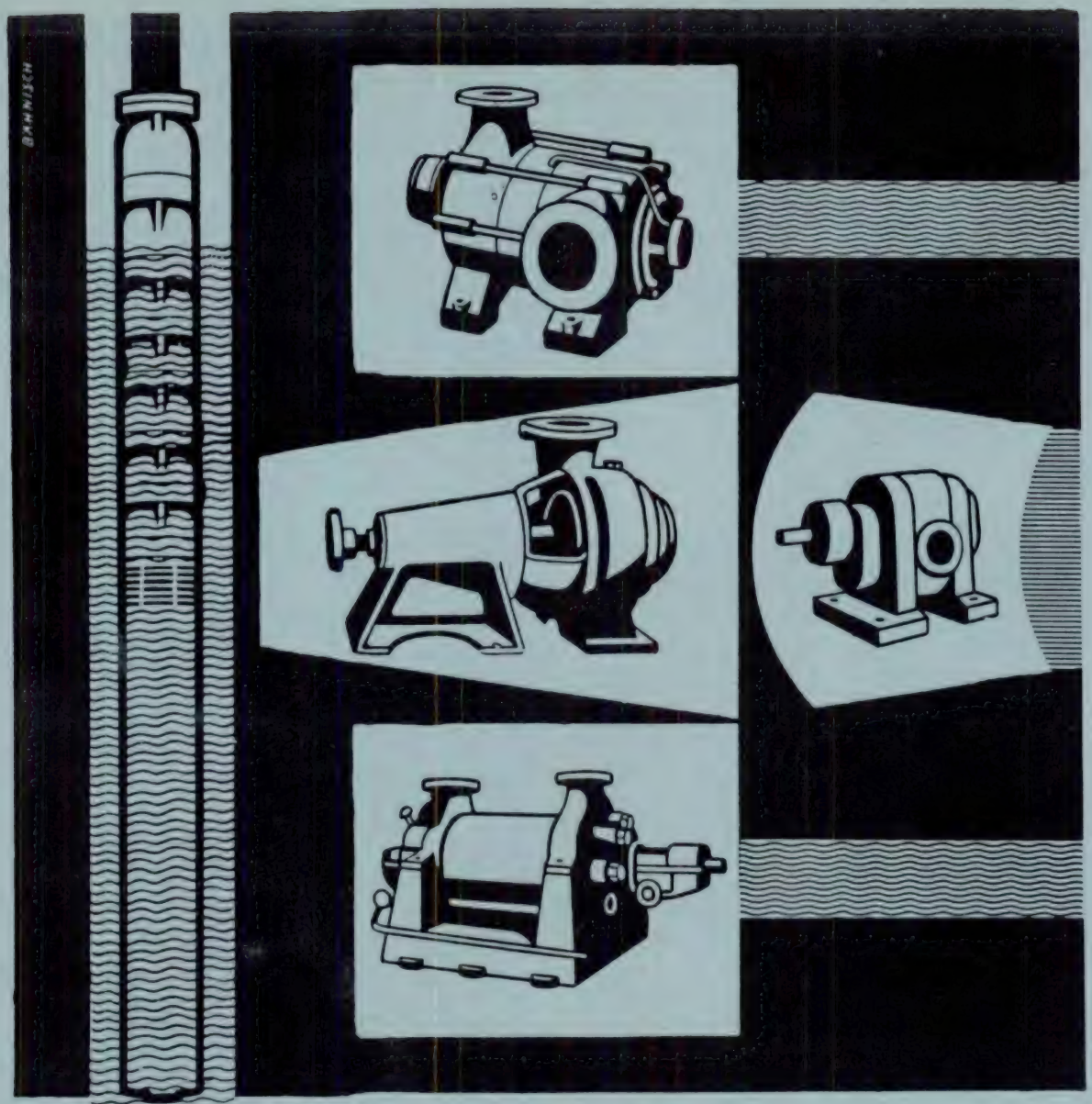
Tendo por base estudos cinéticos e analíticos, procuramos precisar a estrutura e a textura dos Sistemas Niquel-Carbono. No seio dum niquel dividido apenas existem 2 estados de carbono:

— O carbono ligado ao niquel num composto semimetálico Ni_3C

— o carbono livre do tipo grafite.

Ao químico ou ao metalúrgico em presença do sistema Ni/C podem pôr-se três questões:

1) Eliminar o carbono existente em qualquer das formas para purificar o Níquel
2) Obter Ni_3C a partir do metal puro
3) Depositar sobre o Niquel uma quantidade conhecida de carbono livre.



Bombas para todos os fins

Bombas e acessórios de bombas, das menores às maiores capacidades, para extracção de líquidos puros, contaminados, agressivos, viscosos, quentes ou frios, destinados a rega, drenagem, irrigação, para a agricultura, indústria mineira, construção naval, indústria química e outras indústrias, abastecimento de água para fins domésticos e muitas outras finalidades.

Dão-se informações:

TECHNOCOMMERZ GmbH

108, Berlim, Taubenstrasse 4-6

REPUBLICA DEMOCRÁTICA ALEMÃ

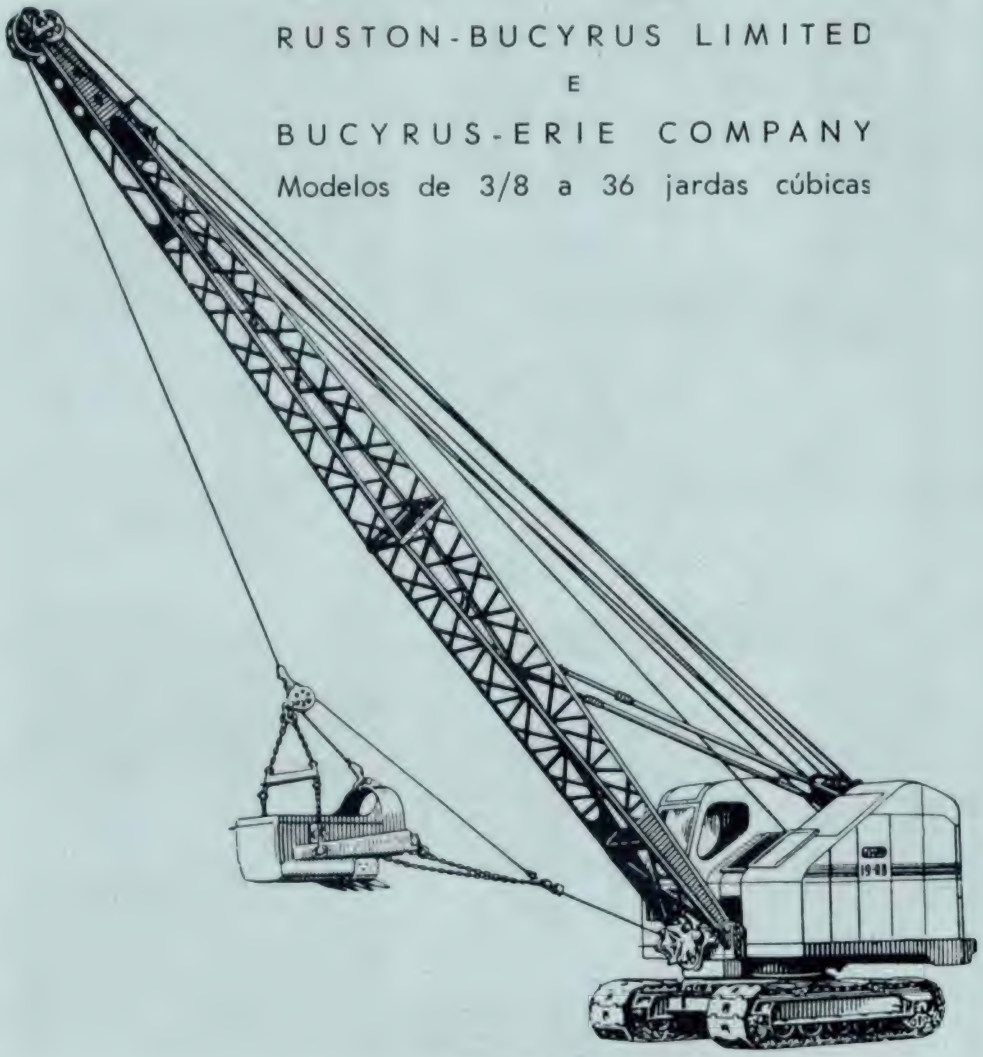
ESCAVADORAS

RUSTON-BUCYRUS LIMITED

E

BUCYRUS-ERIE COMPANY

Modelos de 3/8 a 36 jardas cúbicas



Escavadoras modelo 19 RB,

As escavadoras RUSTON-BUCYRUS e BUCYRUS-ERIE são as mais conhecidas mundialmente e as mais utilizadas em todo o território português

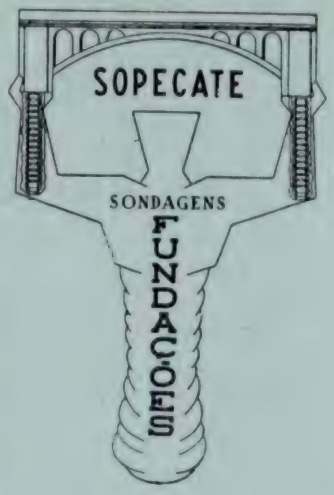
Stock permanente de peças sobresselentes ★ Oficina de reparações
Técnicos e mecânicos especializados ★ Ensino e treino de operadores

Representantes exclusivos para Portugal Continental e Angola

MONTEIRO GOMES, LIMITADA

RUA CASCAIS, 47 (ALCÂNTARA) ★ **LISBOA**

LISBOA LUANDA



SOPECATE

SONDAGENS
FUNDAÇÕES

Escritório — R. DO ARSENAL, 146, 2.º Esq., Dt.º e Fr.te
Estaleiro e Oficina — RUA PEREIRA HENRIQUES, 58

TELEFONES
SERVIÇOS ADMINISTRATIVOS 34010
SERVIÇOS TÉCNICOS 320208
ESTALEIRO E OFICINAS 381238

LISBOA

SONDAGENS RÓDIO, L.DA

LISBOA

RUA DE S BENTO, 644-3.º

Telefones: 867165 6 7 ✦ Telegramas: SETANSOL

RODIO

SONDAGENS GEOLÓGICAS
ESTUDOS GEOTÉCNICOS
ESTACAS GUNITA
CAPTAÇÃO DE ÁGUAS
CONGELAÇÃO DO TERRENO
IMPERMEABILIZAÇÃO DE OBRAS HIDRÁULICAS
CONSOLIDAÇÃO DE FUNDAÇÕES
ABAIXAMENTO DO LENÇOL DE ÁGUA

—//—

Engenheiro Chefe: **Walter Weyermann**

SOCIEDADE INDUSTRIAL METALURGICA

Responsabilidade Limitada

(REGISTADO)

■ ■ ■

SERRALHARIAS,
CALDEIRARIA,
FERRARIA,
FUNDIÇÕES

■ ■ ■

ESCRITÓRIO

Rua de S. Tiago, 13

LISBOA

Telefone 86 19 72

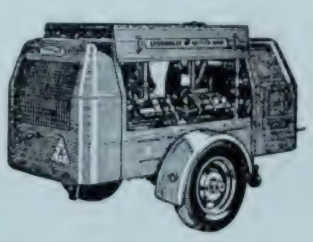
TOURNAPULLS
BULLDOZERS
MOTOR-SCRAPERS
TRACTORES
MOTO NIVELADORAS
CAMIONS BASCULANTES

DUMPERS

Capacidades de 10 a 120 Tons

"BROOMWADE"

COMPRESSORES
PORTÁTEIS E FIXOS
FERRAMENTAS PNEUMÁTICAS



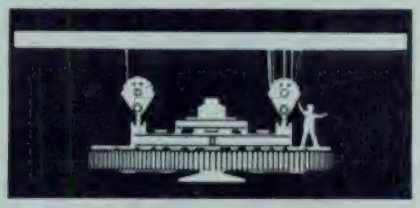
Até 60 M3/MIN

GUEDES & ALMEIDA, LDA. ✦ R. Áurea, 181-2.º — Tel. 32 78 45 ✦ LISBOA 2

Medição industrial
O PRESSDUCTOR
indica a carga

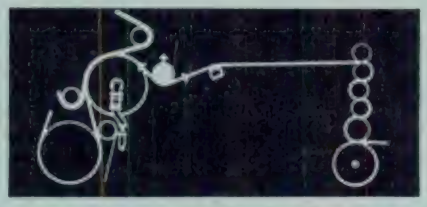
Na indústria química: O que se passa no interior do processo?

Para caminhos de ferro: Qual a carga do eixo da roda e o peso total?



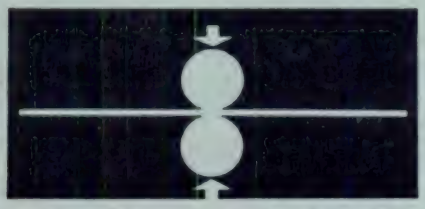
Nos guindastes: Qual é o peso?

No controle e supervisão da quantidade: Quanto material tem sido usado?

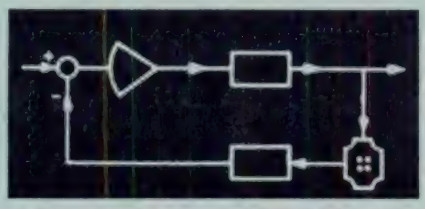


Nas fábricas de papel: Qual é a tensão do papel?

Em cargueiros: Qual é a grandeza das forças de propulsão?



Na laminagem: Qual a força?



Na automação: Qual a força de tensão ou peso?

Em estacaria: Qual a carga das pilastras

uma força criadora no domínio da electricidade

ASEA

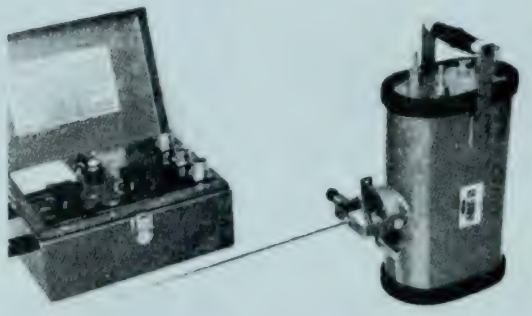
ELÉCTRICA, LDA.

Sede em Lisboa: R. Rodrigues Sampaio, 18, 5º
Filial no Porto: Rua do Campo Alegre, 144

RAIOS X INDUSTRIAL

EXAMES NÃO DESTRUTIVOS DE MATERIAIS POR MEIOS DE

RAIOS X · RAIOS BETA · RAIOS GAMA · RADIOISOTOPOS · ULTRA-SONS · MÉTODOS MAGNÉTICOS LÍQUIDOS PENETRANTES OU FLUORESCENTES · LUZ WOOD MEDIÇÃO DE ESPESSURAS



MOD. MT 220/6

PARA AS INDÚSTRIAS
METALOMECÂNICAS · DE FUNDIÇÃO DE PLÁSTICOS · DE CONSTRUÇÃO NAVAL DE ESTRUTURAS METÁLICAS · DE AUTOMÓVEIS · DE CONSTRUÇÃO CIVIL · QUÍMICAS E PETROQUÍMICAS

DISTRIBUIDORES EXCLUSIVOS

MONTERROSO & C.A, L.DA

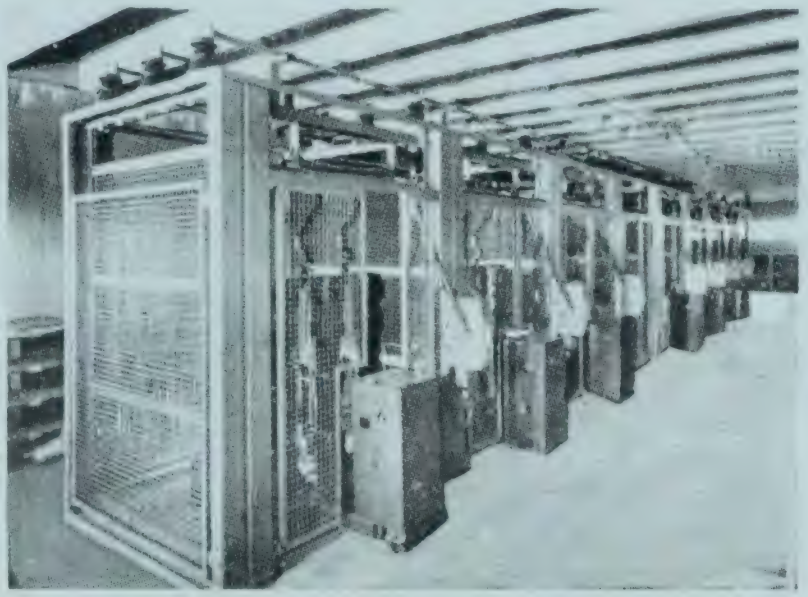
R. do Campo Alegre, 606-1.º-PORTO-Tel. 64895
Av. Almirante Reis, 95-A-LISBOA-Tel. 553676

ISOLUX L.DA

ESTUDOS E INSTALAÇÕES ELÉCTRICAS

Porto
R. de Sá da Bandeira, 651 - 4º
Tel. 27013

Lisboa
L. Campo Pequeno, 21 - 4º Esq
Tel. 760964



CELAS ABERTAS DE ALTA TENSÃO

Projectos e instalações eléctricas de:

Centrais
Subestações
Postos de Transformação
Fábricas
Edifícios públicos
Blocos residenciais

Um brilhante sucesso técnico!

ARALDITE

O mais forte dos ligantes para todo o trabalho.

Um tipo de ligante **inteiramente diferente,** de resultados seguros na colagem de

AÇO METAIS VIDRO CERÂMICA BORRACHA PLÁSTICOS e todo o material de uso corrente

RESISTE A

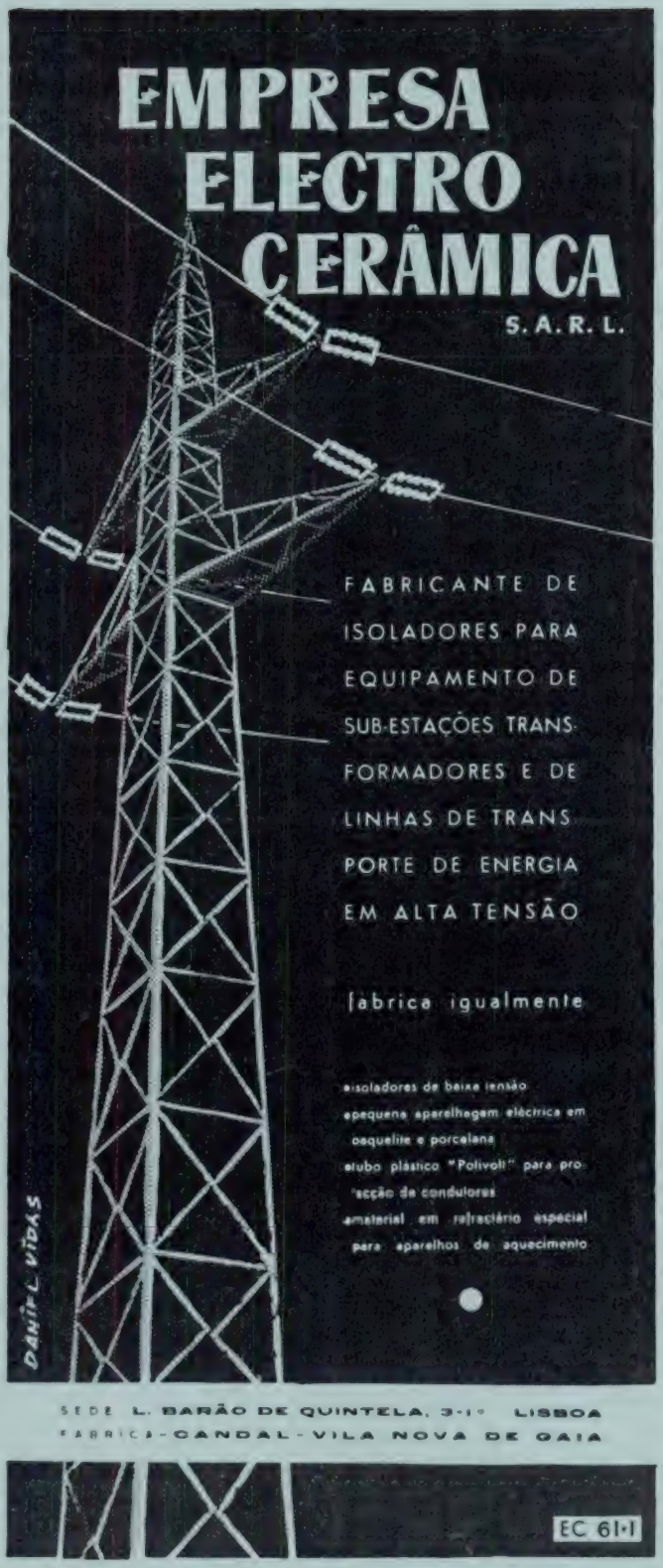
CALOR HUMIDADE ÁCIDOS SOLVENTES ALCALIS

As ligações com **ARALDITE** mantêm-se.

Liga materiais da mesma natureza e de natureza diferente.

O ligante **ARALDITE** é mais forte que o material que liga.

À VENDA NAS DROGARIAS E PAPELARIAS



Companhia de Carvões e Cimentos do Cabo Mondego

CAL HIDRÁULICA CABO MONDEGO

Fábrica totalmente remodelada

As mais modernas instalações de:

Cozedura	Com ar insuflado
Hidratação	Patente portuguesa projectada e construída em Portugal
Moagem	Automática
Expedição	Máxima rapidez na ensacagem e carregamento

A maior fábrica do País

A melhor Cal

A mais barata

Expedição contínua — Dia e noite

LISTA CLASSIFICADA DE ANÚNCIOS

Neste número continua a «Técnica» a sua secção de publicidade — a *lista classificada de anúncios* — destinada a facilitar a procura por parte dos clientes.

Estas páginas amarelas ficam abertas aos nossos leitores, que nelas podem anunciar a sua firma e endereço, ao preço de 50$00 por número. Quanto aos nossos anunciantes, é com muito gosto que lhes concedemos grátis a inscrição na lista.

CONSTRUÇÃO CIVIL

CONSTRUTORES CIVIS

— **Construções Técnicas, Lda.**
P. do Município, 13-3.º — Tel. 36 65 06

— **CORUL — Construções e Reparações Urbanas, Lda.**
R. Conde Sabugosa, 4, 5.º esq.
Tel. 76 02 11 — Lisboa.

— **Fundações Franki**
R. Braamcamp, 13-3.º — Lisboa — Tel. 73 41 12.

— **Soc. Const. Amadeu Gaudencio, Ld.ª**
R. Dr. Alexandre Braga, 4-A — Lisboa
Telef. 4 31 91 — 92 — 93.

— **Soc. de Pré-Fabricação e Obras Gerais Novobra**
Av. Estados Unidos da América, 100-5.º D — Telef. 77 48 32 / 76 64 46 — Lisboa 5

ESCAVADORAS

— **Guedes & Almeida**
R. de S. Nicolau, 71-4.º — Tel. 2 50 80 — Lisboa.

— **S. T. E. T. — Soc. Técnica de Equipamentos e Tractores, Ld.ª**
Prior Velho — Sacavém — Tel. 2 51 00 01/4.

— **Monteiro Gomes, Ld.ª**
Rua Cascais, 47 (Alcântara).

FUNDAÇÕES

— **Construções Técnicas, Lda.**
Pr. do Município, 13-3.º — Tel. 36 65 06

— **Empresa de Sondagens e Fundações Teixeira Duarte, Ld.ª**
Pr. da Figueira, 18, 3.º — Lisboa — Tel. 36 27 95.

— **Empresa Ultramarina de Sondagens e Fundações**
R. S. Pedro de Alcantara, 1 — Tel. 32 46 93 e 21 32 56 — Lisboa — Luanda — Lourenço Marques — Beira.

— **Fundações Franki**
R. Braamcamp, 13-3.º — Lisboa — Tel. 73 41 12.

— **Johann Keller**
R. dos Bem Lembrados - Cascais — Tel. 28 01 46

— **Sondagens e Fundações, A. Cavaco, Lda.**
R. Rodrigo da Fonseca, 62-r/c — Lisboa 1
Tel. 55 38 73 — 5 95 62 — 73 35 45.

— **Sondagens Ródio**
Rua de S. Bento, 644-3.º — Lisboa
Tel. 68 80 96/7/8

— **Sopecate**
R. do Arsenal, 146, 2. — Lisboa.

IMPERMEABILIZAÇAO

— **Anselmo de Matos**
Av. Almirante de Reis, 179, r/c — Lisboa 1 — Telef. 4 64 39.

— **Empresa de Produtos Asfálticos**
R. Filipe Folque, 10-1.º — Lisboa — Tel. 73 01 56.

— **Melitol**
Rua de S. Nicolau, 41, 3.º — Lisboa.

INSTRUMENTOS DE PRECISÃO

— **Wild Portugal, Ld.ª**
Praça das Águas Livres, 8, s/l 6 — Lisboa 2 — Tel. 68 11 27.

ISOLAMENTO TÉRMICO E ACÚSTICO

— **RENOR — Renoluz**
R. D. Estefânia, 155-C — Tel. 53 77 57 - 23 57 49 Lisboa.

— **SETH, Ld.ª**
R. Filipe Folque, 10-1.º — Lisboa — Tel. 73 01 56

MOBILIÁRIO

— **Fábrica Portugal**
R. Febo Moniz

SONDAGENS

— **Construções Técnicas, Lda.**
Pr. do Município, 13-3.º — Tel. 36 65 06

— **Empresa de Sondagens e Fundações Teixeira Duarte, Ld.ª**
Praça da Figueira, 18- 3.º D.-Lisboa
Tel. 36 27 95.

— **Empresa Ultramarina de Sondagens e Fundações**
R. S. Pedro de Alcântara, 1 — Tel. 32 46 93 e 21 13 56 — Lisboa — Luanda — Lourenço Marques — Beira.

— **Fundações Franki**
R. Braamcamp, 13-3.º — Lisboa — Tel. 73 41 12

— **Johann Keller**
R. dos Bem Lembrados - Cascais — Tel. 28 01 46

— **Sondagens e Fundações, A. Cavaco, Lda.**
R. Rodrigo da Fonseca, 62-r/c — Lisboa 1
Tel. 55 38 73 — 5 95 67 — 73 35 45.

— **Sondagens Ródio, Ld.ª**
Rua de S. Bento, 664-3.ª — Lisboa
Tel. 68 80 96/7/8.

— **Sopecate**
R. do Arsenal, 176,-2.º — Lisboa.

CONSTRUÇÕES METALO-MECANICAS

CONSTRUTORES METALO-MECÂNICOS

— **Companhia União Fabril**
Av. 24 de Julho, 170 — Lisboa 2 — Tel. 67 04 21

— **Construções Metalo-mecânicas MAGUE, Ld.ª** — Alverca

— **DEMAG — Soc. Comercial Romar**
Tr. da Galé, 9 — Tel. 63 56 70 — Lisboa.

— **George Fischer, S. A.-Schaffhouse (Suíça)-Soc. Comercial Romar**
R. da Boavista, 81-1.º — Tel. 67 21 61 — Lisboa

— **Jayme da Costa, Ld.ª**
R. dos Correeiros, 14 — Lisboa — Tel. 32 70 35.
Praça da Batalha, 12 — Porto — Tel. 2 28 12.
Cx. Postal 5174 — Luanda — Tel. 47 43.

— **LISNAVE**
Rocha do Conde de Óbidos — Lisboa

— **Sociedade Industrial Metalúrgica**
R. de S. Tiago, 1

EQUIPAMENTO ELECTRICO

— **A E G — Lusitana de Electricidade**
R, dos Fanqueiros, 12 — Tel. 36 62 01 — Lisboa.

— **ASEA**
Rua de Artilharia Um, 104-4.º Dt. — Lisboa — Tel. 68 90 17/8/9.
R. do Campo Alegre, 144, Porto — Tel. 6 21 06/9

— **Automática Eléctrica**
Av. Infante D. Henrique
Tel. 38 70 71 — Lisboa.

— **EFACEC**
— S. Mamede de Infesta.

— **Electrotécnicos Reunidos**
Avenida João XXI, 64 — Lisboa.

— **Jayme da Costa, Ld.ª**
R. dos Correeiros, 14 — Lisboa — Tel. 32 70 35
Praça da Batalha, 12 — Porto — Tel. 2 28 12.
Cx. Postal 5174 — Luanda — Tel. 47 43.

— **Roberto Bosch — (Portugal), Lda.**
Av. António Augusto de Aguiar, 32 — Tel. 59291 — Lisboa.

— **Soc. de Elec. Brown Boveri**
R. Sá da Bandeira, 481-2.º — Tel. 2 34 11 — Porto

— **Sociedade Michäelis de Vasconcelos, Ld. — Oerlikon**
Av. Marquês de Tomar, 94 — Lisboa.
P. da Liberdade, 114 — Porto.

— **Standard Eléctrica**
Av. da Índia — Lisboa.

— **União Eléctrica Portuguesa**
R. Alexandre Herculano, 244 — Porto.
R. Rosa Araújo, 35 — Lisboa.

DISTRIBUIÇÃO DE ENERGIA

— **União Eléctrica Portuguesa**
R. Alexandre Herculano, 244 — Porto.
R. Rosa Araújo, 35 — Lisboa.

ELÉCTRODOS

— **Electro-Arco, Ld.ª**
R. Silva Carvalho, 239 — Lisboa — Tel. 68 36 49.
R. do Bolhão, 216 — Porto — Tel. 2 12 77.

INSTALAÇÕES

— **Isolux, Lda.**
R. Gonçalves Crespo, 33, 3.º — Lisboa
R. de Sá da Bandeira, 551, 4.º — Porto.

— **Jayme da Costa, Ld.ª**
R. dos Correeiros, 14 — Lisboa — Tel. 32 70 35.
Praça da Batalha, 12 — Porto — Tel. 2 28 12.
Cx. Postal 5174 — Luanda — Tel. 47 43.

— **Roberto Bosch — (Portugal), Lda.**
Av. António Augusto de Aguiar, 32 — Tel. 59291 — Lisboa.

INSTRUMENTOS DE MEDIDA

— **Monterroso & C.ª, Ld.ª**
R. do Campo Alegre, 606-1.º
Telef. 6 48 95 — Porto

ISOLAMENTOS

— **Empresa Electro-Cerâmica, S.A.R.L.**
L. Barão de Quintela.

HOTEIS

— **Hotel dos Navegadores**
Monte Gordo — Algarve — Tel. 451.

REPARAÇÕES E CONSTRUÇÕES NAVAIS

LISNAVE
Rocha Conde de Óbidos — Lisboa

SOLDADURAS

— **Electro Arco**
R. Silva Carvalho, 239 — Lisboa
R. do Bolhão, 216 — Porto

TELECOMUNICAÇÕES

— **A E G Lusitana de Electricidade**
R. dos Fanqueiros, 12 — Tel. 36 62 01 — Lisboa

— **Automática Eléctrica**
Av. Infante D. Henrique
Tel. 38 70 71 — Lisboa

— **Empresa Técnica de Equipamentos Eléctricos, S.A.R.L.**
R. Rodrigo da Fonseca, 110, r/c — Lisboa — Tel. 68 60 72.
R. Sá da Bandeira, 766-1.° E — Porto — Tel. 2 48 18

— **Standard Eléctrica, S.A.R.L.**
Av. da Índia — Lisboa.

EQUIPAMENTO INDUSTRIAL

— **DEMAG — Soc. Comercial Romar**
Trav. da Galé, 9 — Tel. 63 56 70 — Lisboa.

— **Instrom — Instrom, Ld.ª**
Halifax Rood, High Wycomb Bucky — Inglaterra

— **S. T. E. T. — Soc. Técnica de Equipamentos e Tratores, S. A. R. L.**
Prior Velho—Sacavem—Tel. 2510001/4.

BOMBAS

— **CIDEX — Comércio Internacional e Representações Industriais**
Av. Casal Ribeiro, 46-2.°-Tel. 73 53 07-Lisboa 1

— **E K M — Technocommerz GmbH**
108, Berlim, Taubenstrasse, 46.

— **Monterroso & C.ª, Lda.**
R. do Campo Alegre, 606-1.°
Telef. 6 48 95 — Porto

— **Vasco Pessoa, Lda.**
Rua da Boa Vista, 63 — Lisboa 2

CORRENTES

— **Auto Lusitania**
Av. da Liberdade, 73-79 — Lisboa.

— **Harker Summer**
L. Corpo Santo, 18 — Tel. 32 48 23 — Lisboa.

FUNDIÇÃO

— **George Fischer, S. A.-Schaffhous (Suíça)-Soc. Com. Romar.**
R. da Boavista, 81-1.° — Tel. 67 21 61 — Lisboa

MÁQUINAS-FERRAMENTAS

— **Soc. Portuguesa de Válvulas**
R. Academia de Ciências, 5 — Lisboa.
Tel. 3 17 10.

INDÚSTRIAS QUÍMICAS

— **DU PONT — Anjos, Pereira e Comp., Ltd.**
R. D. João V. 7-1.° D.—Tel. 68 41 41 — Lisboa.

— **Quimicor**
R. Sociedade Farmaceutica, 3 — Lisboa.

COLAS

— **Araldite**
— Ciba, Ld.ª

FELTROS

— **FANAFEL — Fábrica Nacional de Feltros Industriais**
Estrada de S. João — Ovar

LUBRIFICANTES

— **B. P.**
ESSO
— **Mobil Oil**

TÊXTEIS

— **FANAFEL — Fábrica Nacional de Feltros Industriais, Ld.ª**
Estrada de S. João —Ovar.

LIVROS TECNICOS

— **TÉCNICA**
Avenida Rovisco Pais — Lisboa
Tel. 77 54 49

MATERIAIS DE CONSTRUÇÃO

— **RENOR — Renoluz**
R. D. Estefânia, 155-C.
Tels. 53 77 54 - 23 57 49 — Lisboa.

AÇOS ESPECIAIS

— **A. Johnson & C.ª (Portugal), Ld.ª**
P. José Fontana, 11-1.° — Lisboa — Tel. 53 70 15/ /6/7/8.
R. Dr. António Granjo, 160/168-Porto-Tel. 5 46 69

— **Companhia Portuguesa de Trefilaria**
R. do Instituto Industrial, 18-1.º, Dt.º — Lisboa
Tel. 67 12 24/5.

— **Companhia Portuguesa de Fornos Electricos**
L. S. Carlos, 4-2.º

— **Heliaço**
R. S. Julião, 41-4.º — Tel. 36 78 17 — Lisboa.

BETÃO

— **Aguiar e Melo, L.da**
P. do Município, 13-1.º-Dt.º — Tel. 32 11 51/2 — Lisboa.

— **Companhia Portuguesa de Trefilaria**
R. do Instituto Industrial, 18-1.º, Dt.º — Lisboa
Tel. 67 12 24/5.
Lisboa 1

— **Heliaço**
R. S. Julião, 41-4.º — Tel. 36 78 17 — Lisboa.

— **Sociedade Portuguesa CAVAN**
R. de D. Estefânia, 94-A — Lisboa — Tel. 4 78 12 e 5 01 29.

CIMENTOS

— **Aguiar e Melo, L.da**
P. do Município, 13-1.º-Dt.º — Tel. 32 11 51/2 — Lisboa.

— **CIBRA — Cimentos Brancos**
Tv. do Corpo Santo, 15 — Lisboa — Tel. 32 04 64.
R. do Bonjardim, 205 — Porto — Tel. 2 57 79.

— **Empresa de Cimentos de Leiria**
R. Braamcamp, 7 — Lisboa — Tel. 5 91 61/66.

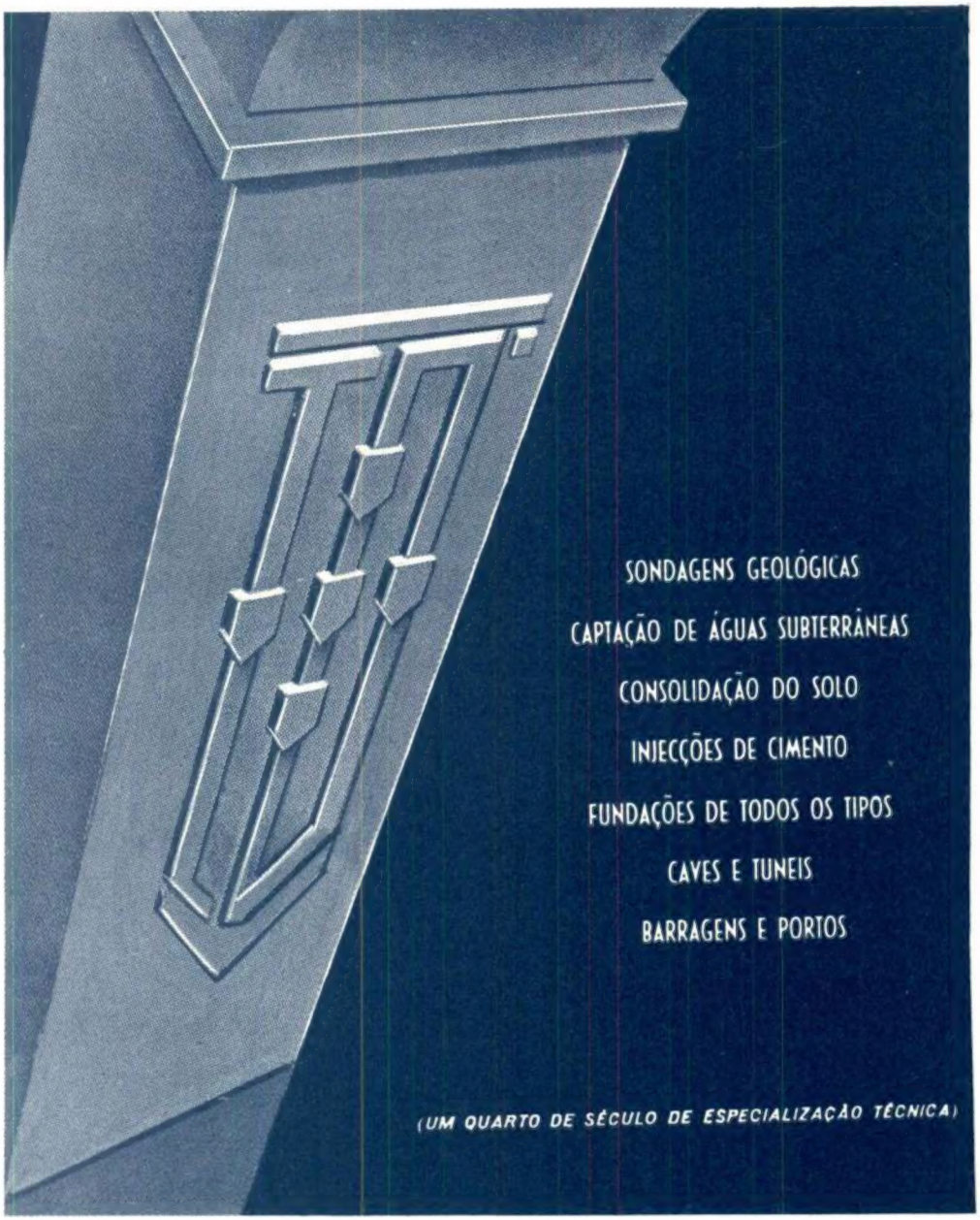
— **Secil**
R. do Comércio, 156 - Lisboa 2 — Tel. 32 82 01/2/3

Empresa de Sondagens e Fundações

TEIXEIRA DUARTE, L.DA

PR. DA FIGUEIRA, 18. 3.º
TELEF. 36 27 95

LISBOA

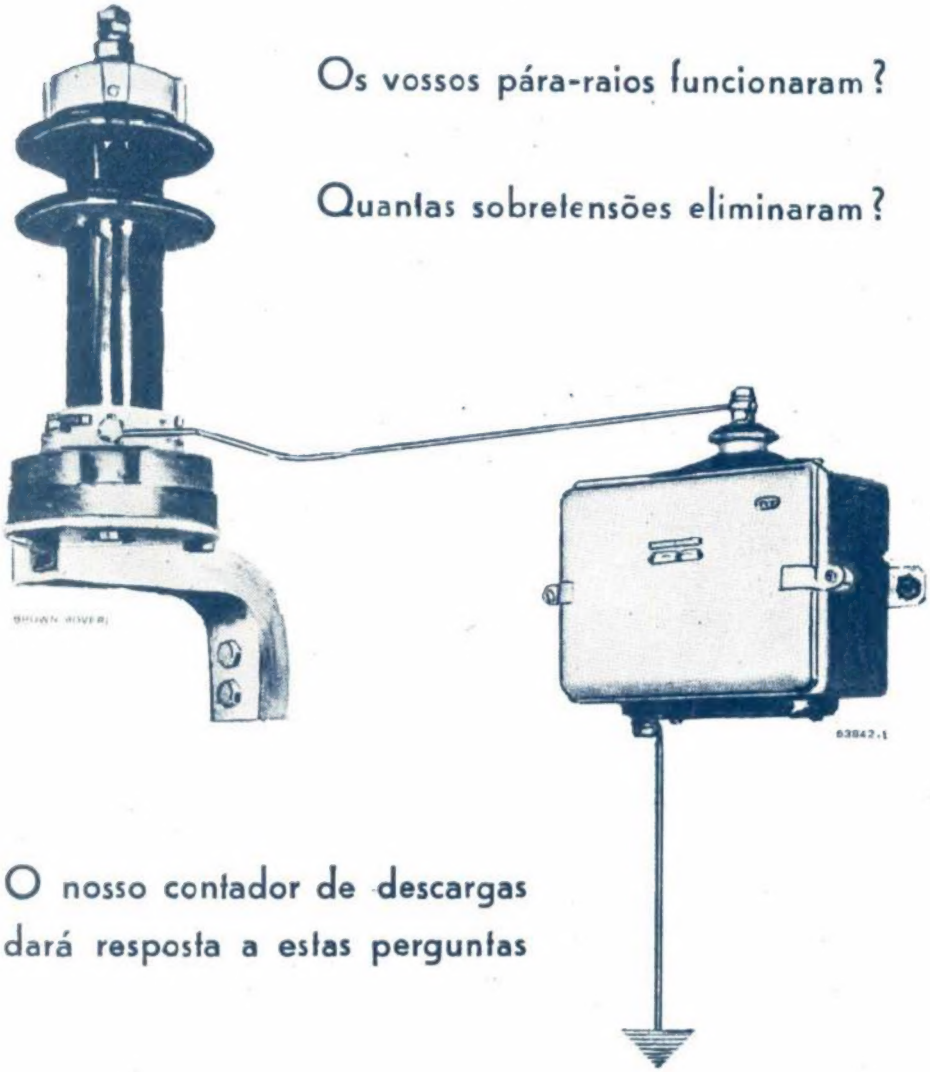


Offset de

BROWN BOVERI

Pára-raios

Contadores de descargas



Os vossos pára-raios funcionaram?

Quantas sobretensões eliminaram?

O nosso contador de descargas
dará resposta a estas perguntas

Para cada problema de protecção, os nossos Serviços Técnicos podem indicar a solução mais apropriada

SOC. DE ELECT. **BROWN BOVERI**, LDA.

RUA DE SÁ DA BANDEIRA – 481-2.º TEL. 23411-PORTO